

Synthese polycyclischer aromatischer Stickstoff-Heterocyclen

Verwendung von Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen
und Lewis-Säure vermittelter Cycloisomerisierung

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaft
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

von M.Sc. Silvio Parpart
geboren am 25.09.1988 in Rostock

Eingereicht: 07.02.2018

Verteidigt: 08.05.2018

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer
Universität Rostock
Institut für Chemie

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Bernd Schmidt
Universität Potsdam
Institut für Chemie

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie**

Danksagung

Insbesondere gilt mein Dank Prof. Peter Langer, der diese Promotion durch eine Haushaltsstelle und einen Laborplatz in seinem Arbeitskreis erst ermöglicht hat. Darüber hinaus ist er stets gelassen, freundlich und hat für jedes Problem eine gute Lösung parat.

Ebenfalls möchte ich Dr. Peter Ehlers danken, der immer ein verlässlicher Ansprechpartner für jede Art von Frage war. Ob es nur Papier für den Drucker oder aber das Korrekturlesen dieser Dissertationsarbeit war – man konnte sich jederzeit auf seine Hilfe verlassen.

Danke auch an alle anderen festangestellten Mitglieder der Arbeitsgruppe: Dr. Holger Feist, der als Sicherheitsbeauftragter für Sicherheit sorgte. Dr. Martin Hein, der 4 Jahre mit mir das OC-Hauptpraktikum betreute. Carmen Essen, Claudia Hahn und Jana Unger, die als Laborantinnen das Laborleben erleichterten.

Des Weiteren ein Dank an alle Doktoranten und Studenten, die Projekte mit mir bearbeitet und publiziert haben, insbesondere: Sebastian Boldt, Anika Flader, Dr. Ngo Nghia Pham und Sevak Grigoryan. Auch meinen zwei Laborkollegen, Behzad Jafari und Frank Janert, möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Genauso möchte ich mich aber auch bei allen anderen Kollegen, Studenten und Arbeitsgruppenmitgliedern bedanken, die mir im Verlauf meiner Promotion stets freundlich gegenübergetreten sind.

Nicht zu vergessen die Mitarbeiter der Analytik-Abteilung, die viele hundert meiner Proben gemessen haben. Stellvertretend für das gesamte Analytikteam möchte ich Dr. Christine Fischer, Dr. Dirk Michalik, Dr. Alexander Villinger und Astrid Lehmann danken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Mutter, Angelika Parpart, sowie meinen Freunden bedanken, auf die ich mich in nicht-chemischen Fragen jederzeit verlassen kann.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Totalsynthese verschiedener aromatischer polycyclischer Stickstoff-Heterocyclen. Konkret die Synthese von Thieno[3,2-*b*]indolen, Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridinen, Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen sowie Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen.

Bei den verwendeten Edukten handelt es sich um einfach erhältliche Building-Blocks. Zum Aufbau der polycyclischen Systeme wurden vorwiegend Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen (Suzuki Reaktion, Sonogashira Reaktion, Buchwald-Hartwig Kupplung) sowie Cycloisomerisierungs-Reaktionen (Ringschluss Alkin-Carbonyl-Metathese, intramolekulare elektrophile aromatische Substitution) verwendet.

Die Reaktionsbedingungen wurden jeweils optimiert und das Produktspektrum durch die Synthese verschiedener Derivate validiert. Alle neu erhaltenen Verbindungen wurden analytisch komplett charakterisiert. Für ausgewählte Beispiele wurden zudem Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt.

Abstract

The present thesis deals with the total synthesis of different aromatic polycyclic nitrogen-heterocycles. In detail a great variety of thieno[3,2-*b*]indoles, pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridines, pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridines as well as indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridines were prepared.

All starting materials are easy available building-blocks. To prepare the polycyclic compounds, especially palladium-catalyzed cross-coupling reactions (Suzuki reaction, Sonogashira reaction, Buchwald-Hartwig amination) and cycloisomerization reactions (ring-closing alkyne-carbonyl-metathesis, intramolecular electrophilic aromatic substitution) were used.

The reaction conditions were optimized and the scope of each reaction thoroughly investigated. All so far unknown products were completely characterized. Additionally, the absorption- and emission spectra were measured for selected examples.

Inhaltsverzeichnis

I.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	vi
1.	EINLEITUNG	1
1.1	POLYCYCLISCHE AROMATISCHE STICKSTOFF-HETEROCYCLEN	1
1.1.1	<i>Vorkommen</i>	<i>1</i>
1.1.2	<i>Anwendung</i>	<i>2</i>
1.2	PALLADIUM-KATALYSIERTE KUPPLUNGSREAKTIONEN	4
1.2.1	<i>Grundlagen</i>	<i>4</i>
1.2.2	<i>Mechanismus</i>	<i>5</i>
1.2.3	<i>Liganden</i>	<i>6</i>
1.2.4	<i>Aktuelle Entwicklung</i>	<i>7</i>
1.3	CYCLOISOMERISIERUNG	9
1.3.1	<i>Grundlagen</i>	<i>9</i>
1.3.2	<i>Alkin-Carbonyl-Metathese</i>	<i>10</i>
2.	ZIEL UND UMFANG DER VORLIEGENDEN ARBEIT	12
3.	THIENO[3,2-<i>B</i>]INDOL DERIVATE	13
3.1	WISSENSCHAFTLICHER KONTEXT	13
3.2	SYNTHESE VON THIENO[3,2- <i>B</i>]INDOLEN DURCH DOPPELTE BUCHWALD-HARTWIG REAKTION	14
3.2.1	<i>Synthese des Startmaterials</i>	<i>14</i>
3.2.2	<i>Optimierung der Cyclisierung</i>	<i>16</i>
3.2.3	<i>Derivate</i>	<i>17</i>
4.	PYRROLO[1,2-<i>A</i>]NAPHTHYRIDIN DERIVATE	19
4.1	WISSENSCHAFTLICHER KONTEXT	19
4.1.1	<i>Pyrrolo[1,2-<i>a</i>][1,8]naphthyridin</i>	<i>19</i>
4.1.2	<i>Pyrrolo[1,2-<i>a</i>][1,6]naphthyridin</i>	<i>20</i>
4.2	SYNTHESE DES STARTMATERIALS	21
4.2.1	<i>3-Alkynyl-4-pyrrolopyridin</i>	<i>21</i>
4.2.2	<i>3-Alkynyl-2-pyrrolopyridin</i>	<i>23</i>
4.3	SYNTHESE VON PYRROLO[1,2- <i>A</i>][1,6]NAPHTHYRIDINEN DURCH S_EAR	24
4.3.1	<i>Optimierung der Cyclisierung</i>	<i>25</i>
4.3.2	<i>Derivate</i>	<i>26</i>
4.4	SYNTHESE VON PYRROLO[1,2- <i>A</i>][1,6]NAPHTHYRIDINEN DURCH ACM	27
4.4.1	<i>Optimierung der Cyclisierung</i>	<i>28</i>
4.4.2	<i>Derivate</i>	<i>30</i>
4.5	SYNTHESE VON PYRROLO[1,2- <i>A</i>][1,8]NAPHTHYRIDINEN DURCH ACM	31

4.5.1	Optimierung der Cyclisierung	31
4.5.2	Derivate	32
5.	INDOLIZINO[6,5,4,3-<i>IIA</i>][1,6]NAPHTHYRIDIN DERIVATE.....	34
5.1	WISSENSCHAFTLICHER KONTEXT	34
5.2	SYNTHESE DES STARTMATERIALS	35
5.3	SYNTHESE VON INDOLIZINO[6,5,4,3- <i>IIA</i>][1,6]NAPHTHYRIDINEN DURCH SeAr	37
5.3.1	Optimierung der Cyclisierung	37
5.3.2	Derivate	38
5.4	SYNTHESE VON INDOLIZINO[6,5,4,3- <i>IIA</i>][1,6]NAPHTHYRIDINEN DURCH ACM	39
5.4.1	Optimierung der Cyclisierung	40
5.4.2	Derivate	42
6.	UV-VIS- UND FLUORESCENZMESSUNGEN	47
6.1	EINLEITUNG	47
6.1.1	UV-Vis-Spektroskopie	47
6.1.2	Fluoreszenzspektroskopie	48
6.2	PYRROLO[1,2- <i>A</i>]NAPHTHYRIDINE (14G, 17D,F,H)	49
6.2.1	UV-Vis Messung.....	49
6.2.2	Fluoreszenzmessung.....	50
6.3	INDOLIZINO[6,5,4,3- <i>IIA</i>][1,6]NAPHTHYRIDINE (22A, 24A,B,E, 25D,F)	51
6.3.1	UV-Vis Messung.....	51
6.3.2	Fluoreszenzmessung.....	51
6.3.3	Quantenausbeute.....	53
6.4	VERGLEICH ZWISCHEN PYRROLO- UND INDOLIZINO-NAPHTHYRIDIN	53
7.	ZUSAMMENFASSUNG	55
8.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	58
8.1	MATERIAL UND METHODEN.....	58
8.2	DATEN DER RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSE.....	59
8.3	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	61
8.4	DATENSÄTZE	65
II.	LITERATURVERZEICHNIS.....	114
III.	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG.....	121

I. Abkürzungsverzeichnis

[E]	Elektrophil	Hex	n-Hexyl
Ac	Acetyl, $\text{CH}_3\text{CO}-$	HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
ACM	Alkin-Carbonyl-Metathese	HRMS	Hochauflösende MS
Äq	Äquivalente	HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
Ar	Aryl	IR	Infrarot
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	kat	Katalysator, katalytisch
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	L	Ligand
Bu	Butyl	LM	Lösungsmittel
ca	circa	LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Cy	Cyclohexyl	M	Metall
DCE	1,2-Dichlorethan	Me	Methyl
DMA	Dimethylacetamid	MS	Massenspektrometrie
DMF	Dimethylformamid	Pr	Propyl
DNA	Desoxyribonukleinsäure	pTSA	para-Toluolsulfonsäure
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	R	Rest
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	Rkt	Reaktion
EE	Ethylacetat	RNA	Ribonukleinsäure
EI	Elektronenstoßionisation	$\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$	Elektrophile aromatische Substitution
ESI	Elektronenspray-Ionisation	Temp	Temperatur
Et	Ethyl	Tf	Triflylgruppe, CF_3SO_2^-
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe	TFA	Trifluoressigsäure
GC	Gaschromatographie	TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
Hep	Heptan	THF	Tetrahydrofuran
		X	Halogenid

1. Einleitung

Die nachfolgende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von polycyclischen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen. Die Bedeutung dieser Verbindungsklasse wird daher zunächst im ersten Abschnitt der Einleitung verdeutlicht.

Im Anschluss daran erfolgt eine kurze Einleitung in das Feld der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen sowie der Cycloisomerisierung. Diese zwei modernen Synthesemethoden wurden zum Aufbau der polycyclischen aromatischen Systeme verwendet.

1.1 Polycyclische aromatische Stickstoff-Heterocyclen

Aromatische Verbindungen besitzen ein planares, cyclisch durchkonjugiertes Doppelbindungssystem, welches bei monocyclischen Aromaten laut Hückel-Regel aus $4n+2\pi$ -Elektronen bestehen muss.

Besteht das System aus mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringen, ergeben sich polycyclische Aromaten. Ist im kondensierten System kein Heteroatom vorhanden, spricht man von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ist hingegen mindestens ein Stickstoff-Atom enthalten, spricht man von polycyclischen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen.

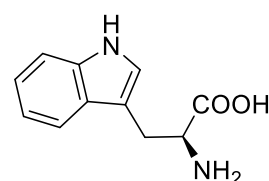
1.1.1 Vorkommen

Die Bedeutung von polycyclischen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen in der belebten Natur ist groß; eine enorme Strukturvielfalt und Anzahl verschiedener Verbindungen existiert.

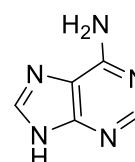
Das Indol-Derivat Tryptophan ist eine für den Menschen essentielle Aminosäure und am Aufbau von Proteinen und Provitaminen beteiligt. Strukturell eng verwandt sind Serotonin und Melatonin, welche als Neurotransmitter und Hormone unsere Denkprozesse und unser Wohlbefinden steuern. Aus den Indigopflanzen gewonnenes Indican wird durch Gärung und Luftoxidation zum blauen Indigo-Farbstoff, ebenfalls ein Indol-Derivat.

Die Purinbasen Adenin und Guanin sind Bestandteil von DNA und RNA und somit in jedem Lebewesen zu finden. Weitere bekannte Purine sind das Coffein im Kaffee, Theobromin in Schokolade oder die Harnsäure im Urin (Abbildung 1).

Tryptophan



Adenin



Phenazin

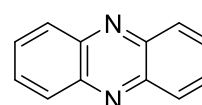


Abbildung 1. Natürlich vorkommende Stickstoff-Heterocyclen.

Das von Pflanzen gebildete Chinin wird als Bitterstoff in Getränken verwendet und ist eines der ersten bekannten Malariamedikamente. Neben Chinin gehören Cinchonidin und Chinidin zu den bekanntesten pflanzlichen Chinolin-Derivaten.

Das von Bakterien gebildete Phenazin hat eine antibiotische Wirkung und besteht aus drei kondensierten aromatischen Sechsringen (Abbildung 1).

Noch größere polycyclische aromatische Stickstoff-Heterocyclen sind die Porphyrine, welche unter anderem als Bestandteil des Hämoglobins den Sauerstofftransport im Blut ermöglichen oder als Bestandteil des Chlorophylls an der Photosynthese beteiligt sind. Andere große, aromatische Stickstoff-Heterocyclen sind von Bakterien und Pilzen gebildete Bisindol- und Indolcarbazol Alkaloide wie zum Beispiel Arcyriacyanin A^[1] oder das in Abbildung 2 gezeigte Staurosporin.^[2]

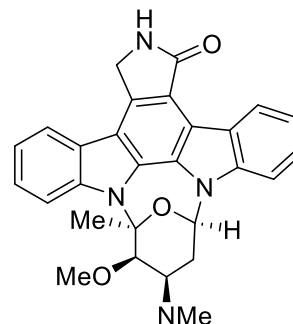


Abbildung 2. Von Streptomyces Staurosporeus gebildetes Staurosporin.

Neben biologisch gebildeten Substanzen können auch bei Verbrennungsprozessen polycyclische aromatische Stickstoff-Verbindungen entstehen. Unter anderem 1-Methylpyrrolo[1,2-a]pyrazin gibt gegrilltem Fleisch sein typisches Aroma. Weitere polycyclische aromatische Stickstoff-Verbindungen sind in Kohle- und Erdöl enthalten, als Beispiele seien Acridin, Chinolin und Carbazol genannt.

1.1.2 Anwendung

Die Anwendungsgebiete von polycyclischen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen sind vielfältig und erstrecken sich von Medizin über Landwirtschaft bis hin in die Material- und Elektrochemie.

Bekannte Beispiele für medizinisch relevante polycyclische aromatische Stickstoff-Heterocyclen sind Chinolin-Derivate zur Malariabehandlung,^[3] Indolessigsäure-Derivate als Antirheumatika,^[4] Benzimidazolcarbamate als Antihelminthika^[5]

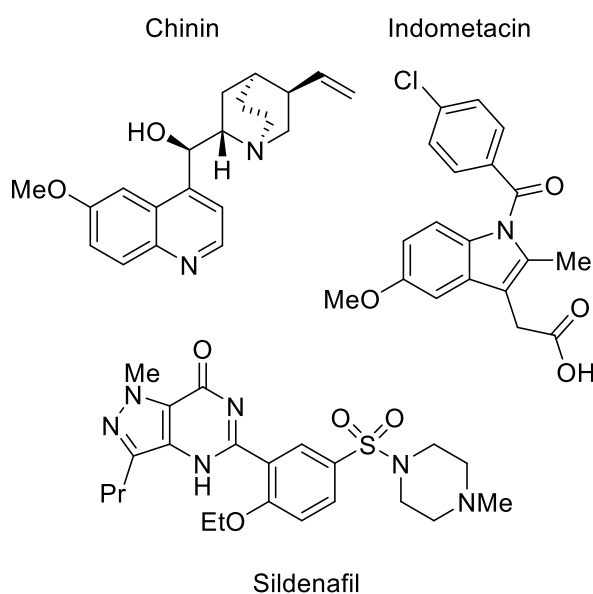


Abbildung 3. Einige medizinisch genutzte Stickstoff-Heterocyclen: Chinin, eines der ersten bekannten Malaria-Medikamente; Indometacin, ein Antirheumatikum; Sildenafil, zur Behandlung von erektiler Dysfunktion.

oder das Pyrazolopyrimidin-Derivat Sildenafil^[6] zur Behandlung erektiler Dysfunktion. Derivate des Isochinolin dienen als Anästhetika, Blutdrucksenker und Antiseptikum.^[7] Von Chinazolin abgeleitete Wirkstoffe sind wirksame Alphablocker, Schlafmittel und Tyrosinkinase-Inhibitoren,^[8] während Chinoxalin-Derivate als Antibiotika^[9] wirksam sind (Abbildung 3).

In der Landwirtschaft werden polycyclische aromatische Stickstoff-Heterocyclen als Akarizide, Fungizide und Insektizide verwendet. Drei konkrete Beispiele sind in Abbildung 4 dargestellt.^[10]

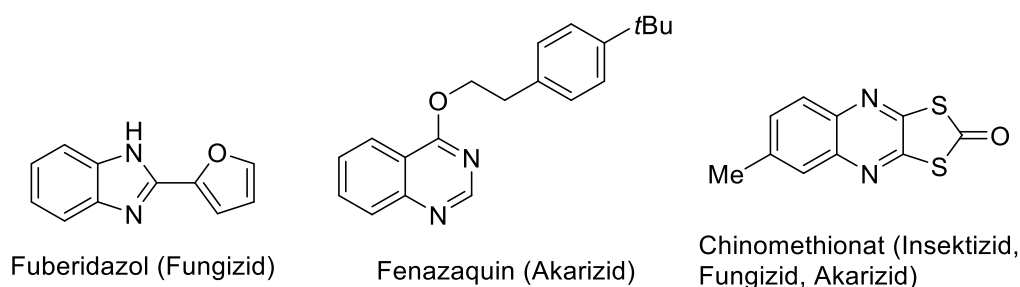


Abbildung 4. In der Landwirtschaft verwendete polycyclische Stickstoff-Aromaten.

Auch in der Materialchemie spielen polycyclische aromatische Stickstoff-Heterocyclen eine wichtige Rolle. Durch das stark konjugierte π -System sind viele der Verbindungen farbig und finden Anwendung als Farbstoffe. Beispiele sind Cyaninfarbstoffe,^[11] die zur Beschichtung von CD's und DVD's verwendet werden oder Acridin-^[12] und Phenanthridin-farbstoffe,^[13] die unter anderem innerhalb der Molekularbiologie als DNA-Marker und Redoxindikatoren verwendet werden.

Die Lumineszenz vieler polycyclischer Heterocyclen ermöglicht potentielle Anwendungen als Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-Farbstoff. Verbindungen mit einer Absorption oder Emission im Nah-Infrarot-Bereich sind ebenfalls bekannt.^[14]

Darüber hinaus werden zunehmend Anwendungen als Nanomaterialien erforscht. Beispiele für Stickstoff-dotierte Nano-Tubes^[15] und -Caps^[16] sind bereits bekannt. Belastbare Graphen-Nanofasern oder leitfähige Graphen-Nanodrähte entstehen durch Polymerisation oder Selbstassemblierung vordefinierter aromatischer Grundeinheiten. Durch

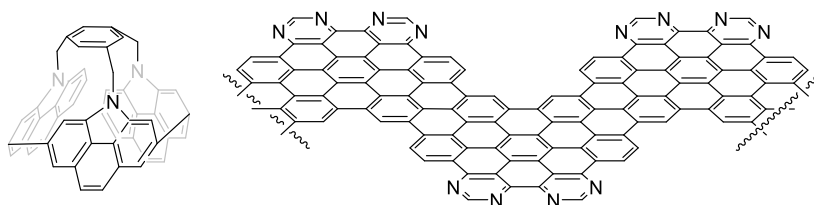


Abbildung 5. Nano-Cab (links) sowie halbleitendes N-dotiertes Graphen-Nanoband (rechts).

unterschiedliche Substitution und Größe der Grundeinheiten lassen sich Materialeigenschaften wie Festigkeit oder Leitfähigkeit gezielt beeinflussen (Abbildung 5).^[17]

In den letzten 20 Jahren wurden polycyclische Stickstoff-Aromaten besonders in der Elektrochemie interessant. Da sie sowohl Strom leiten als auch mit Licht interagieren können, werden Anwendungsmöglichkeiten in organischen LED's und Solarzellen untersucht (Abbildung 6).^[18] Aber auch organische Feldeffekt-Transistoren, Fotowiderstände und optische Sensoren sind Gegenstand aktueller Forschung.^[14]

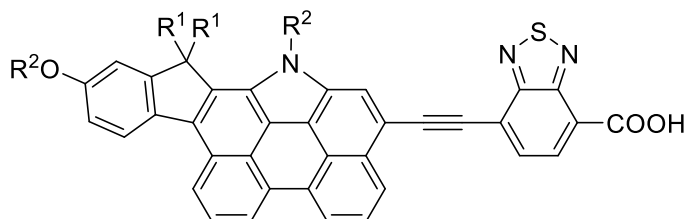


Abbildung 6. In organischen Solarzellen getesteter Stickstoff-Aromat.

1.2 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen

Die Bedeutung der Katalyse ist enorm und zu finden ist sie fast überall: Photokatalyse erlaubt den Pflanzen die Synthese organischer Verbindungen aus Kohlenstoffdioxid, Wasser und Licht. Im menschlichen Körper katalysieren verschiedene Enzyme hunderte Stoffwechselreaktionen in jeder Sekunde. Durch FCKW gebildete Chlor- und Bromradikale zerstören katalytisch die Ozonschicht, während in Autos verwendete Abgaskatalysatoren den Ausstoß giftiger Stickoxide reduzieren.

Neben bioenzymatischen Verfahren haben heute vor allem Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen große Bedeutung. Die Synthesen der Grundchemikalien Ammoniak (Haber-Bosch-Verfahren), Salpetersäure (Ostwaldverfahren) und Schwefelsäure (Doppelkontaktverfahren) erfolgen Übergangsmetall-katalysiert. Auch in der Kunststoffindustrie ist man auf das Ziegler-Natta-Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen angewiesen, ein Titan-katalysierter Prozess. Das Teilgebiet der Palladium-katalyse ist noch vergleichsweise jung, aber dennoch nicht weniger bedeutsam.

1.2.1 Grundlagen

Erste Verwendung als Katalysator fand Palladiumchlorid zur Oxidation von Olefinen. Diese, heute als Wacker-Reaktion bekannte, Synthese wurde bereits im Jahr 1962 von J. Smidt et al. publiziert.^[19] Ein Jahrzehnt danach entwickelten Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki die Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Diese, 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigten, Reaktionen erlauben das einfache Knüpfen von C-C-Bindungen zwischen Aromaten und Alkenen beziehungsweise Alkinen.

Abbildung 7 zeigt die fünf bekanntesten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen: Suzuki Reaktion,^[20] Negishi Reaktion,^[21] Stille Kupplung,^[22] Sonogashira Reaktion^[23] und Heck Reaktion.^[24] Aber auch die Tsuji-Trost Reaktion,^[25] Hiyama Reaktion^[26] oder Kumada Reaktion^[27] können Palladium-katalysiert C-C-Bindungen knüpfen. Für mehr Details zu den einzelnen Reaktionen sei auf existierende Review-Artikel verwiesen.^[28]

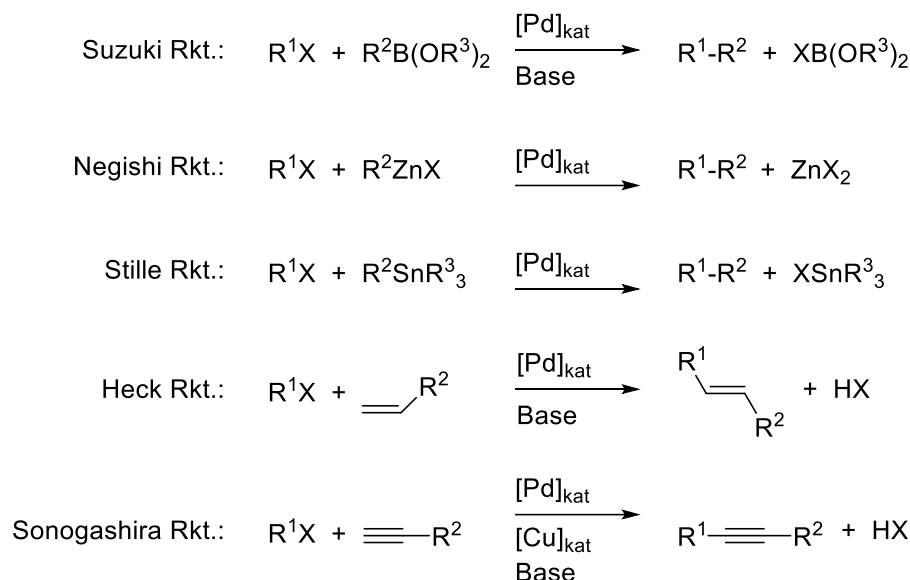


Abbildung 7. Klassische Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen; die fünf bekanntesten Beispiele.

Die Vorteile der Palladiumkatalyse sind groß. Die Katalysatoren besitzen eine hohe Reaktivität, geringe Giftigkeit sowie gute Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit.^[29] Die Reaktionen erfolgen chemoselektiv, tolerieren viele funktionelle Gruppen, erlauben milde Reaktionsbedingungen und liefern meist hohe Ausbeuten.^[30] Zudem kann die Reaktivität und Selektivität durch Liganden (vgl. Abschnitt 1.2.3) gezielt beeinflusst werden.^[31]

1.2.2 Mechanismus

Bei den klassischen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen reagiert stets ein Nukleophil (Metallorganische Verbindungen, Alkene oder Alkine) mit einem Elektrophil (Aryl- oder Alkenylhalogenide). Der vereinfachte Reaktionsmechanismus besteht aus drei Hauptschritten (Abbildung 8):

Zunächst wird Palladium oxidativ an das Elektrophil (Aryl- oder Alkenylhalogenid) addiert. Die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies wird dabei zu Pd(II) oxidiert. Anschließend folgt eine Transmetallierung, wodurch der organische Rest vom Metallorganyl an das Palladium bindet und sich im Gegenzug ein Metallhalogenid bildet. Im letzten Schritt wird durch reduktive Eliminierung das gewünschte Zielmolekül gebildet und die Pd(0)-Spezies regeneriert.

Ein Sonderfall ist die Heck-Reaktion: Da hier ein Alken statt der metallorganischen Verbindung reagiert, handelt es sich im zweiten Schritt nicht um eine Transmetallierung, sondern eine Insertion gefolgt von einer β -Hydrid-Eliminierung. Ebenfalls eine Besonderheit ist bei der Sonogashira Reaktion zu nennen, hier reagiert zwar formal ein Alkin als Nukleophil, dieses wird jedoch *in situ* zu einem Kupferorganyl umgesetzt.^[32]

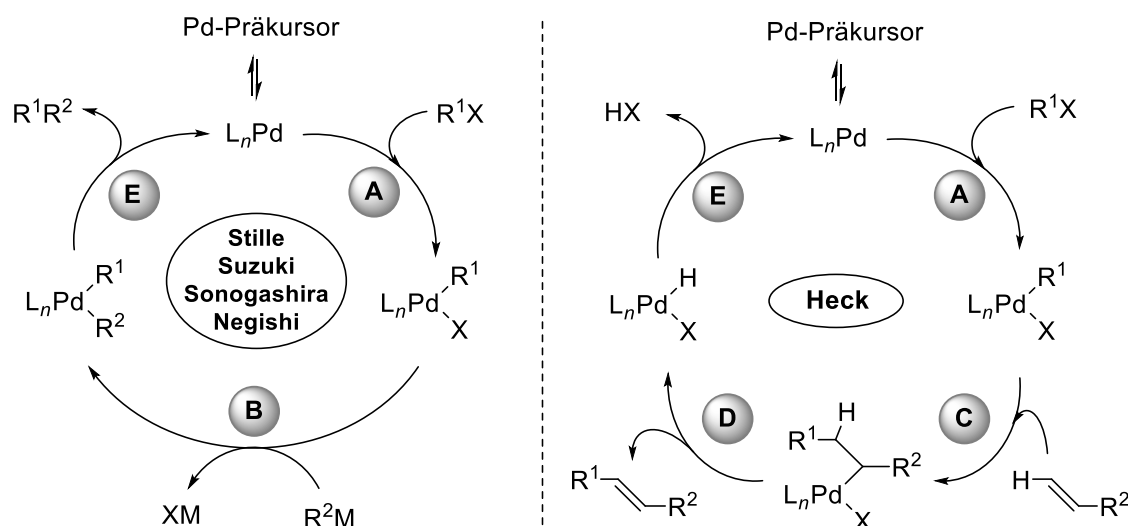


Abbildung 8. Vereinfachter Katalysezyklus für die klassischen Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. A = oxidative Addition; B = Transmetallierung; C = Insertion; D = β -Hydrid Eliminierung; E = reduktive Eliminierung.

Der vereinfachte Mechanismus zeigt viele Möglichkeiten die Reaktivität und Selektivität der Reaktion zu beeinflussen. Stark polarisierte Bindungen des Aryl- und Alkenylhalogenids erleichtern die oxidative Addition, so reagieren Aryliodide schneller als Arylbromide, während Arylchloride nur langsam reagieren. Aus demselben Grund reagieren elektronenarme Arylhalogenide schneller als elektronenreiche. Das Lösungsmittel sollte alle Edukte, Zwischenprodukte sowie den Palladium-Katalysator gut lösen und stabilisieren.^[32]

Die Entwicklung von Liganden hat in der Palladium-Chemie einen besonderen Stellenwert, da sie neben Löslichkeit auch die Reaktivität und Selektivität der katalytisch aktiven Palladiumspezies stark beeinflussen.

1.2.3 Liganden

Die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies wird meist *in situ* aus Präkursoren wie $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oder PdCl_2 gebildet und anschließend durch Liganden koordiniert. Sperrige Liganden können die reduktive Eliminierung beschleunigen. Elektronenreiche Liganden beschleunigen die oxidative Addition. Zu den am meisten verwendeten Liganden gehören PPh_3 , PCy_3

und $P(tBu)_3$. Um die Reaktion von unreaktiven Aryl- und Alkenylchloriden zu katalysieren reichen diese Liganden allerdings oft nicht aus.^[33]

Moderne Liganden steigern die Reaktivität durch sterisch anspruchsvollere Gruppen. Verwendet werden unter anderen Adamantylgruppen (CataCXium A,^[34] Me-DalPhos^[35]), Biaryl-Gruppen (XPhos,^[36] SPhos,^[37] DavePhos,^[38] RuPhos^[39]) oder andere polyarylierte Gruppen (QPhos,^[40] BippyPhos^[41]). Zusätzlich sind viele der oben genannten Beispiele mit elektronenschiebenden Resten substituiert. Häufig verwendet werden Alkoxy- (SPhos, RuPhos), Amino- (Me-DalPhos, DavePhos) oder Alkyl-Gruppen (XPhos).

Ebenfalls entwickelt wurden zweizählige Chelatliganden wie dppe,^[42] dppe^[43] und Xantphos.^[44] Diese Chelatliganden koordinieren das Palladium mit einem vorgegebenen Bisswinkel, was Reaktivität und Selektivität stark beeinflussen kann.^[45] Darüber hinaus existieren chirale Liganden wie BINAP^[46] oder DACH-Phenyl,^[47] die eine asymmetrische Synthese ermöglichen.^[48] Einige der genannten Beispiele sind in Abbildung 9 dargestellt.

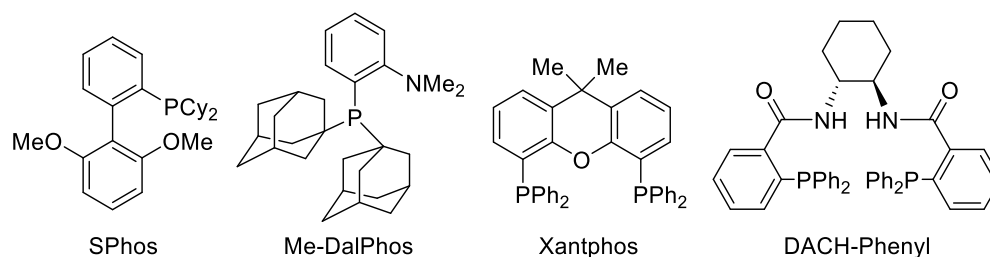
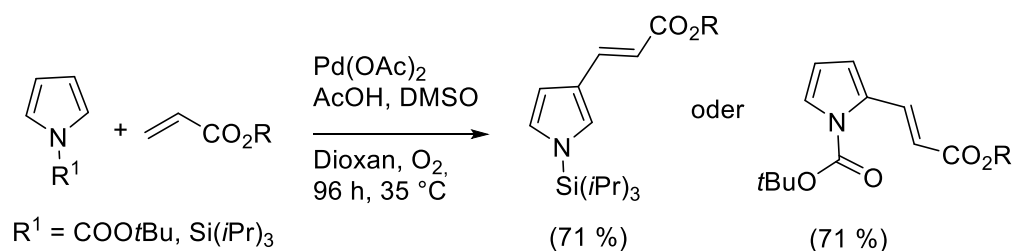


Abbildung 9. Beispiele für Liganden innerhalb der Palladium-katalyse.

1.2.4 Aktuelle Entwicklung

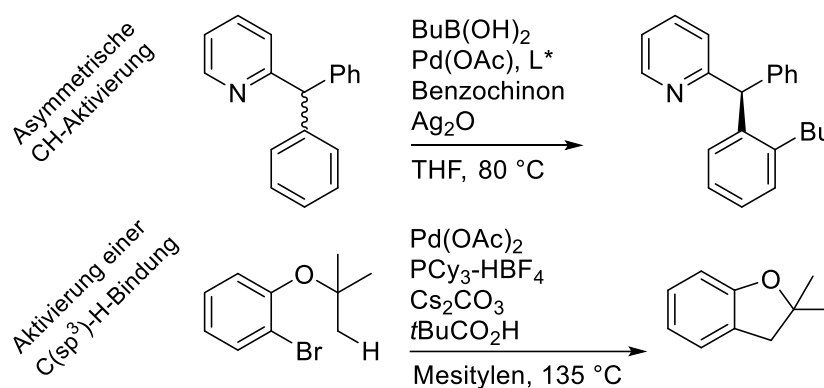
1.2.4.1 CH-Aktivierung

In den letzten Jahrzehnten machten moderne Liganden Schritt für Schritt Chloride, Tosylate und fluorierte Verbindungen als Substrate für Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen zugänglich.^[49] Darüber hinaus ist es auch möglich CH-Bindungen direkt zu funktionalisieren, wenn das Edukt sehr elektronenreich ist oder dirigierende Gruppen besitzt.^[50] Durch Auswahl der dirigierenden Gruppen und Liganden lässt sich die Regioselektivität der CH-Aktivierung beeinflussen, wie Schema 1 an einem Beispiel zeigt.^[51]



Schema 1. Regioselektive CH-Aktivierung durch unterschiedliche dirigierende Gruppen.

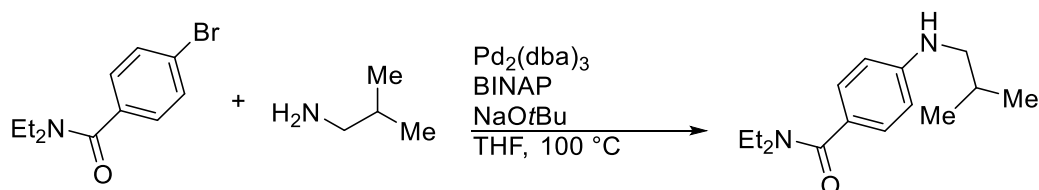
Mit chiralen Liganden kann die CH-Aktivierung auch zur asymmetrischen Synthese optisch aktiver Verbindungen verwendet werden. Darüber hinaus können neben den C(sp²)-H-Bindungen von Alkenen und Aromaten auch vergleichsweise unreaktive C(sp³)-H-Bindungen aktiviert werden. Meist sind hierfür allerdings noch hohe Temperaturen und stark basische Reaktionsbedingungen nötig (Schema 2).^[52]



Schema 2. Asymmetrische CH-Aktivierung^[48a] und Aktivierung einer C(sp³)-H-Bindung.^[52c]

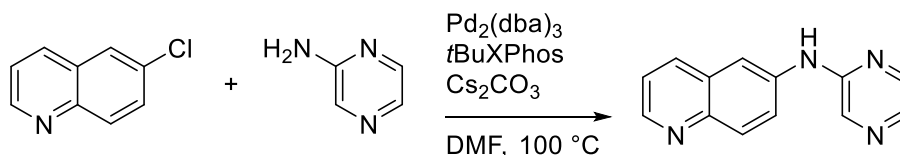
1.2.4.2 C-N, C-O und C-S-Bindungen

Zudem ist die moderne Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nicht mehr auf das Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen beschränkt. Angetrieben von J. F. Hartwig und S. L. Buchwald erfolgte seit 1994 die systematische Erforschung der Palladium-katalysierten C-N-Bindungsbildung (Schema 3).^[53]



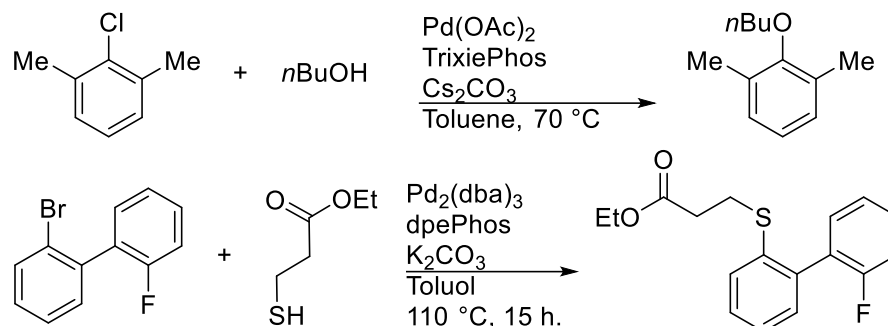
Schema 3. Klassische Buchwald-Hartwig Reaktion.

Die Buchwald-Hartwig Reaktion wurde innerhalb weniger Jahre schnell verbessert. Starke Basen und hohe Reaktionstemperaturen sind dank neu entwickelter Liganden oft nicht mehr nötig. Neben primären und sekundären Aminen können auch Amide zur Kupplung verwendet werden. Dank milder Basen oder der Reaktion bei Raumtemperatur werden viele funktionelle Gruppen toleriert (Schema 4).^[38,54]



Schema 4. Der XPhos-Ligand erlaubt die Buchwald-Hartwig Reaktion bei milden Bedingungen.

Die Bedingungen der Buchwald-Hartwig Reaktion lassen sich auch verwenden um Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen zu knüpfen. Somit sind auch Ether und Thioether unter milden Reaktionsbedingungen synthetisch zugänglich, wie Schema 5 an zwei Beispielen zeigt.^[55]



Schema 5. Buchwald-Hartwig-Typ Reaktionen zum Knüpfen von C-O- und C-S-Bindungen.

1.3 Cycloisomerisierung

Geht es um den Aufbau polycyclischer aromatischer Systeme ist neben der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung auch die Cycloisomerisierung ein wichtiges Werkzeug. Sie eignet sich hervorragend um die durch Palladium-Katalyse gekuppelten Intermediate atomökonomisch und selektiv zu cyclisieren.

1.3.1 Grundlagen

Die Cycloisomerisierung ist ein Spezialfall der Isomerisierung, der sich durch die Synthese von cyclischen Produkten aus ihren nicht-cyclischen Konstitutionsisomeren auszeichnet. Der Definition einer Isomerisierung folgend, haben Edukt und Produkt die gleiche Summenformel, woraus sich eine theoretisch mögliche Atomökonomie von 100 % ergibt. Auch die Selektivität der Reaktionen ist hoch: Sind mehrere intramolekulare Ringschlüsse möglich, ist meist einer durch die vorgegebene Molekülgeometrie bevorzugt und kann mittels Baldwin-Regeln^[56] vorhergesagt werden. Bei der Bildung von 5- und 6-gliedrigen Ringen und aromatischen Systemen ist die Cycloisomerisierung thermodynamisch begünstigt und bildet stabile Produkte.

Der Begriff Cycloisomerisierung ist ein Überbegriff vieler mechanistisch verschiedener Reaktionen, deren Gemeinsamkeit die Bildung cyclischer Konstitutionsisomere ist. Dazu geeignet sind intramolekular verlaufende Diels-Alder-Reaktionen,^[57] Michael-Additions-Reaktionen,^[58] Alken-Alkin-^[59] und Alkin-Carbonyl-Metathesen. Die in dieser Arbeit verwendete Ringschluss Alkin-Carbonyl-Metathese (ACM) ist ein konkretes Beispiel einer Cycloisomerisierung.

1.3.2 Alkin-Carbonyl-Metathese

1.3.2.1 Grundlagen

Die organischen Metathese-Reaktionen nahmen ihren Anfang 1964 mit der Entdeckung der Alken-Metathese.^[60] In der, 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigten, Alken-Metathese reagieren zwei Alkene miteinander und bilden erneut zwei Alkene, jedoch mit vertauschten Substituenten. Neben Alkenen können auch andere ungesättigte Bindungen reagieren, was historisch zunächst zur Entdeckung der Alkin-Alkin-^[61] und Alken-Alkin-Metathese^[62] führte. Die Alkin-Carbonyl-Metathese wurde 1995 erstmalig von Hayashi et al. erwähnt.^[63]

Neben der *intermolekularen* Metathese kann die Reaktion auch *intramolekular* zwischen zwei ungesättigten Bindungen stattfinden. In diesem Fall spricht man von Ringschluss-Metathese-Reaktionen (Abbildung 10).

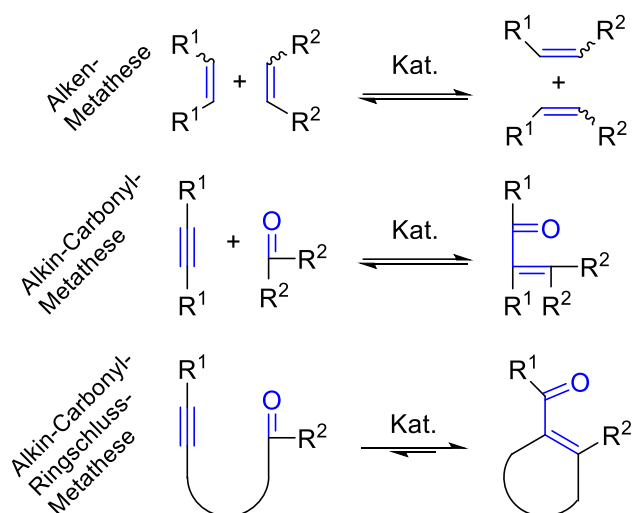


Abbildung 10. Der schematische Verlauf von organischen Metathese Reaktionen.

1.3.2.2 Mechanismus

Mechanistisch handelt es sich bei der Alkin-Carbonyl-Metathese um eine [2+2]-Cycloaddition gefolgt von einer [2+2]-Cycloreversion.^[64] Solche Reaktionen können pericyclisch, ionisch oder radikalisch ablaufen.

Bei einem pericyclischen Reaktionsverlauf ist eine hohe Aktivierungsenergie nötig. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass die Annäherung der π -bindenden p-Orbitale aus geometrischen Gründen suprafacial erfolgt, was die direkte Reaktion laut Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch verbietet.^[65] Daher sind in der Alken-Metathese spezielle Übergangsmetall-Katalysator-Komplexe nötig, wie die Grubbs-Katalysatoren^[66] und Schrock-Carbene.^[67] Die deutlich reaktiveren Alkin- und Carbonylbindungen lassen sich hingegen leicht aktivieren, sodass eine ionische [2+2]-Cycloaddition möglich wird. Treten ionische

Zwischenprodukte auf, spielt die Orbitalsymmetrie keine Rolle mehr und die Reaktion kann ungehindert stattfinden. Zur Aktivierung der Bindungen werden elektrophile Übergangsmetall-Salze oder Lewis-Säuren verwendet.

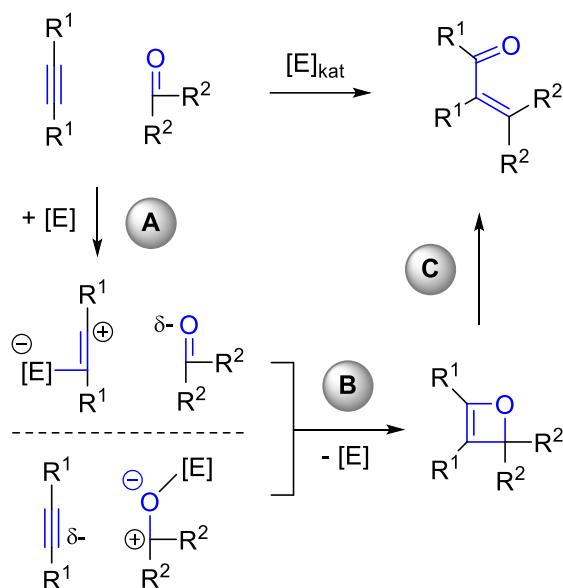


Abbildung 11. Angenommener Reaktionsmechanismus der ACM. A = Aktivierung, B = [2+2]-Cycloaddition, C = [2+2]-Cycloreversion.

Der angenommene Reaktionsmechanismus der Alkin-Carbonyl-Metathese ist in Abbildung 11 dargestellt: Das Elektrophil koordiniert die π -Elektronen der Dreifachbindung oder ein freies Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffatoms. Ob es auch zur Ausbildung einer σ -Bindung zwischen Elektrophil und Edukt kommt ist nicht abschließend geklärt. Das ionische Zwischenprodukt reagiert nun in einer [2+2]-Cycloaddition und bildet formal ein Oxacyclobutan-Intermediat, welches jedoch direkt in einer [2+2]-Cycloreversion zum gewünschten Produkt weiterreagiert.^[64]

1.3.2.3 Aktuelle Entwicklung

Die Entwicklung der ACM steht noch am Anfang. In den letzten zwei Jahrzehnten beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen mit der ACM, die zunächst vorwiegend Beispiele für die *intermolekulare* ACM publizierten. Dabei wurden verschiedene Lewis Säuren als Katalysatoren oder Mediatoren getestet, unter anderem: SbF₅, Yb(OTf)₂, In(OTf)₃, FeCl₃ und BF₃·OEt₂. Die intermolekulare ACM ist meist auf Aldehyde beschränkt.^[68]

In der *intramolekularen* Ringschluss-ACM können auch Ketone verwendet werden. Das kann kinetisch (räumliche Nähe der Gruppen) und thermodynamisch (bei der Bildung stabiler Ringsysteme) begründet werden. Aktuell publizierte Beispiele der Ringschluss-ACM werden durch AuCl₃, AgSbBF₆, CuSO₄, FeCl₃, TfOH oder TFA katalysiert.^[69]

2. Ziel und Umfang der vorliegenden Arbeit

Die organische Synthesechemie ist eine Kerndisziplin der modernen Chemie. Die effiziente und gezielte Synthese komplexer Moleküle aus einfachen Grundstoffen ist für Industrie und Forschung heute unentbehrlich geworden.

Welche Bedeutung dabei allein den polycyclischen aromatischen Heterocyclen zukommt, wurde im Kapitel 1.1 dargelegt und mit vielen Beispielen illustriert. Wohingegen Kapitel 1.2 und 1.3 einen Einblick in das schnell wachsende Feld moderner Synthesemethoden gab. Dank neuer, katalytischer Reaktionen wird der Aufbau komplexer Strukturen stets einfacher und die Bandbreite synthetisch zugänglicher Verbindungen wächst.

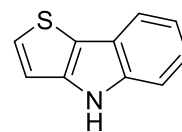
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese strukturell neuer polycyclischer aromatischer Stickstoff-Heterocyclen. Unter Verwendung moderner organischer Synthesemethoden wie der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung und Cycloisomerisierung sollten flexible und zugleich effiziente Syntheserouten erarbeitet werden. Die einzelnen Syntheseschritte sollten optimiert und das Produktspektrum der erarbeiteten Synthesen gründlich evaluiert werden.

Alle bisher unbekannten Verbindungen waren dabei analytisch komplett zu charakterisieren. Da polycyclische Aromaten zudem oft interessante Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften besitzen, wurden auch diese für ausgewählte Beispiele untersucht.

Die folgende Arbeit gibt somit einen Einblick in die Möglichkeiten moderner Synthesechemie. Während Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen die einfache Synthese polycyclischer, aromatischer Vorstufen erlauben, ist die Cycloisomerisierung das ideale Werkzeug diese selektiv und atomökonomisch zu cyclisieren.

3. Thieno[3,2-*b*]indol Derivate

Zu Beginn dieser Arbeit wird die Synthese von Thieno[3,2-*b*]indolen untersucht, welche ausschließlich durch Verwendung der Palladium-katalysierten Suzuki und Buchwald-Hartwig Reaktion möglich ist.

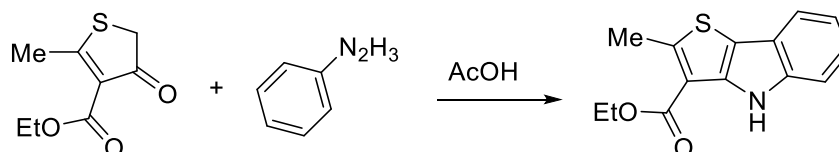


Stammsystem

Die Ergebnisse sind Teil eines von unserem Arbeitskreis 2017 im „European Journal of Organic Chemistry“ publizierten Artikels.^[70] Die Bearbeitung erfolgte in Kooperation mit der armenischen Yerevan State University, deren Student Sevak Grigoryan unter meiner Aufsicht und Anleitung an dem Projekt im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit mitarbeitete. Alle in Zusammenarbeit hergestellten Derivate sind entsprechend gekennzeichnet.

3.1 Wissenschaftlicher Kontext

Die erste Synthese von Thieno[3,2-*b*]indol wurde 1915 publiziert und beschreibt die Umsetzung von 4-Oxo-4,5-dihydrothiophen mit Phenylhydrazin. Unter Ammoniakabspaltung kommt es zur Iminbildung mit anschließendem Ringschluss (Schema 6).^[71] Jedoch ist die Synthese der reaktiven Edukte aufwändig und die Synthese ist auf Produkte, die eine elektronenziehende Gruppen besitzen, beschränkt.



Schema 6. Erste publizierte Synthese eines Thieno[3,2-*b*]indols.

Mit der Entwicklung von Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen wurde die Herstellung von Thieno-Indolen deutlich vereinfacht. Arylierte Thiophene sind mittels Suzuki Reaktion leicht zugänglich. Die Cyclisierung von 2-Arylthiophenen wurde bereits ausgehend von Nitro-,^[72] Azido-^[73] oder Aminogruppen^[74] beschrieben (Abbildung 12).

Die Cyclisierung durch doppelte Buchwald-Hartwig Reaktion wurde schon für die Synthese von Carbazol-, Carbolin- und Indol-Derivaten verwendet, jedoch erst im Rahmen dieser Arbeit auf die Synthese von Thieno[3,2-*b*]indol übertragen.^[75]

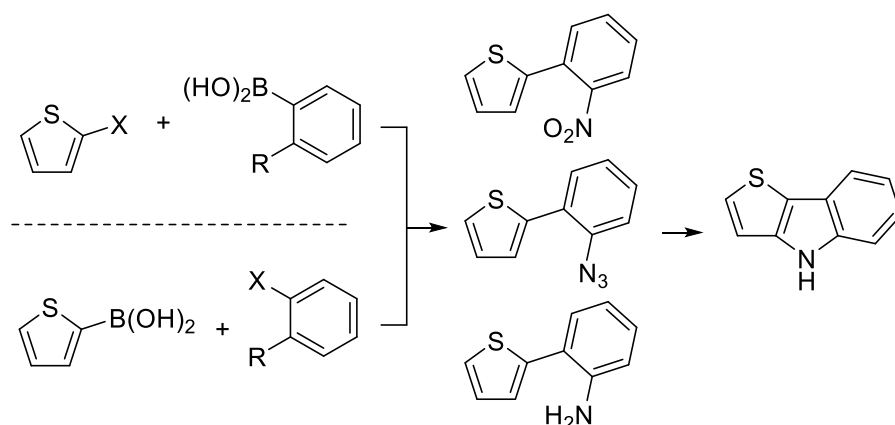
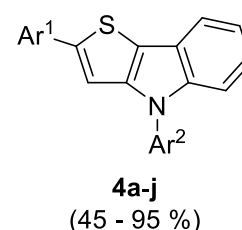


Abbildung 12. Bekannte Synthesewege für Thieno[3,2-*b*]indol Derivate.

3.2 Synthese von Thieno[3,2-*b*]indolen durch doppelte Buchwald-Hartwig Reaktion

Als Startmaterial wurde 2,3,5-Tribromthiophen **1** verwendet, wobei es sich um einen günstigen, kommerziell leicht erhältlichen Building-Block handelt. Ausgehend von **1** sind Thieno[3,2-*b*]indole durch zwei Suzuki-Reaktionen gefolgt von einer 2-fachen Buchwald-Hartwig Reaktion in nur drei Syntheseschritten zugänglich.



Polyhalogenierte Thiophene sind hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens gut erforscht; ihr Verhalten in regioselektiven, Palladium-katalysierten Kupplungen ist bekannt.^[76] So reagiert **1** zunächst an der elektronenarmen 5-Position, da die oxidative Addition für Palladium dort erleichtert ist. Anschließend reagiert die ebenfalls elektronenarme, aber sterisch anspruchsvollere 2-Position. Zuletzt reagiert die elektronenreichere 3-Position (Abbildung 13).^[76a]

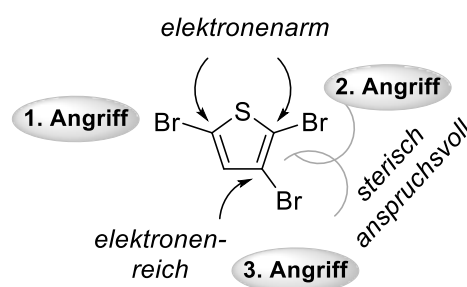


Abbildung 13. Reaktionsverhalten von Startmaterial **1** in der Suzuki-Reaktion.

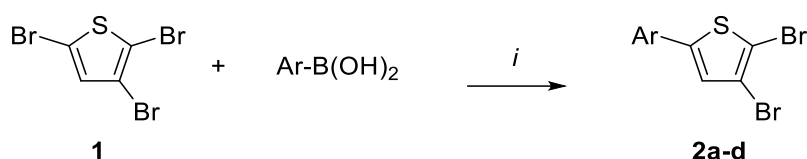
Durch Verwendung verschiedener Arylboronsäuren in der Suzuki-Reaktion und Aniline in der Buchwald-Hartwig Reaktion ist eine hohe Vielfalt möglicher Produkte zugänglich.

3.2.1 Synthese des Startmaterials

Ausgehend von **1** wurden zunächst die Intermediate **2a-d** mittels regioselektiver Suzuki Reaktion hergestellt. Die Reaktionsbedingungen stammen aus einer 2009 von S.-M. T. Toguem et al. publizierten Vorschrift,^[76a] jedoch wurden andere Arylboronsäuren verwen-

det, sodass es sich bei **2a-d** um bislang unbekannte Verbindungen handelte, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden (Schema 7, Tabelle 1).

Wie schon die 2009 publizierten Beispiele, konnten auch **2a-d** lediglich in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Als Nebenprodukt entstanden hauptsächlich die 2,5-diarylierten Verbindungen. Elektronenziehende Gruppen (**2b,c**) senkten die Ausbeute, was vermutlich an der schnellen Zersetzung von elektronenarmen Arylboronsäuren unter wässrigen, basischen Bedingungen liegt. Die elektronenreichere *tert*-Butylgruppe hingegen lieferte nur moderate isolierte Ausbeuten, was an Problemen bei der säulenchromatographischen Trennung des einfach substituierten Produkts vom zweifach substituierten Nebenprodukt lag.



Schema 7. Synthese von **2a-d**. *i*: **1** (1,0 Äq.), Arylboronsäure (1,1 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (0,05 Äq.), K₂CO₃ (8,0 Äq.), 1,4-Dioxan / Toluol / Wasser (5:5:4), 80 °C, 8 h.

Tabelle 1. Synthese von **2a-d**.

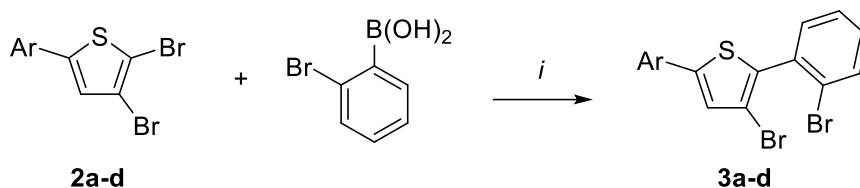
Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
2a		60 %	2b		37 % ^{b)}
2c		43 %	2d		43 % ^{b)}

^{a)} isolierte Ausbeute, ^{b)} Synthese durch S. Grigoryan

Die Intermediate **2a-d** wurden in einer zweiten Suzuki-Reaktion in die gemischt-arylierten Intermediate **3a-d** überführt. Die Synthese 2,5-gemischt substituierter Thiophene ausgehend von **1** war bislang nicht bekannt. Um die spätere doppelte Buchwald-Hartwig Reaktion zu ermöglichen, wurde 2-Bromphenylboronsäure verwendet. Zunächst wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie bereits im ersten Syntheseschritt getestet, was nur sehr schlechte Ausbeuten erzielte. Erst durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 0,15 Äquivalente konnte **3a-d** in zufriedenstellender Ausbeute hergestellt werden (Schema 8 ,Tabelle 2).

Die niedrigen Ausbeuten sind auf die sterisch anspruchsvolle 2-Bromphenylboronsäure zurückzuführen, die nur langsam an der ebenfalls sterisch anspruchsvollen 2-Position des Thiophens reagiert. Kinetisch ist somit eine hohe Aktivierungsenergie nötig, wodurch die

thermodynamisch kontrollierte Regioselektivität der Reaktion zunehmend verloren geht und sich vermehrt die 2,3,5-triarylierten und 3,5-diarylierten Nebenprodukte bilden.



Schema 8. Synthese von **3a-d**. *i*: **2a-d** (1,0 Äq.), Arylboronsäure (1,1 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (0,15 Äq.), K₂CO₃ (8,0 Äq.), 1,4-Dioxan / Toluol / Wasser (5:5:4), 80 °C, 12 h.

Tabelle 2. Synthese von **3a-d**.

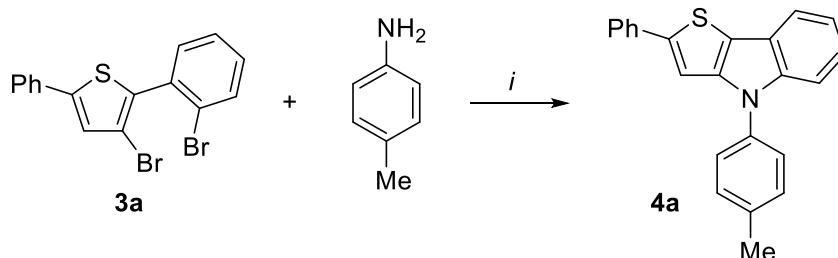
	Produkt	Ausbeute ^{a)}		Produkt	Ausbeute ^{a)}
3a		43 %	3b		30 % ^{b)}
3c		33 %	3d		26 % ^{b)}

^{a)} isolierte Ausbeute, ^{b)} Synthese durch S. Grigoryan

3.2.2 Optimierung der Cyclisierung

Nach erfolgreicher Synthese von **3a-d** wurde die Cyclisierung mittels doppelter Buchwald-Hartwig Reaktion genauer untersucht. Um die Reaktion zu optimieren wurde zunächst Intermediat **3a** mit *para*-Toluidin (4-Methylanilin) unter gängigen Buchwald-Hartwig Reaktionsbedingungen umgesetzt (Schema 9, Tabelle 3).

Besonders die Wahl des Liganden kann die Ausbeute der Buchwald-Hartwig Reaktion stark beeinflussen. Der klassische, elektronenreiche P(*t*Bu)₃-Ligand erzielte bereits eine gute Ausbeute von 84 %. Hingegen lieferten zweizählige Liganden wie dppe und Xantphos nur moderate Ausbeuten von 36 – 43 %. Der sperrige, sehr elektronenreiche SPhos-Ligand erreichte eine ausgezeichnete Ausbeute von 96 % und wurde für die nachfolgenden Synthesen verwendet.



Schema 9. Optimierung für die Synthese von **4a**. *i*: **3a** (1,0 Äq.), Toluidin (1,5 Äq.), Pd₂dba₃ (0,05 Äq.), Ligand (siehe Tabelle 3), NaOtBu (2,0 Äq.), Toluol, 100 °C, 14 h.

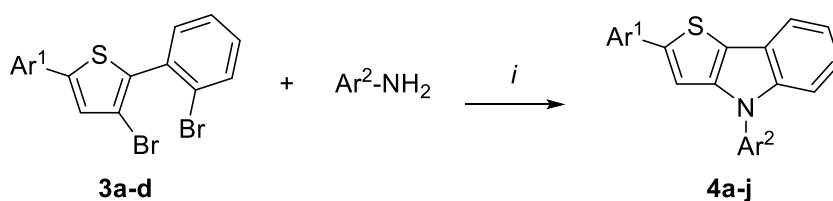
Tabelle 3. Optimierung für 4a.

	Ligand (Äq.)	Ausbeute ^{a)}
A	[HP(<i>t</i> Bu) ₃]BF ₄ (0,1)	84 %
B	SPhos (0,1)	96 % ^{b)}
C	dppe (0,05)	36 % ^{b)}
D	Xantphos (0,05)	43 % ^{b)}

a) isolierte Ausbeute, b) Synthese durch S. Grigoryan

3.2.3 Derivate

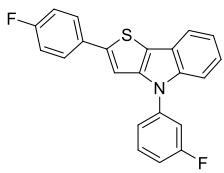
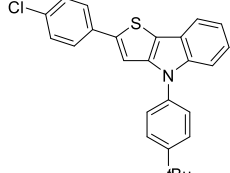
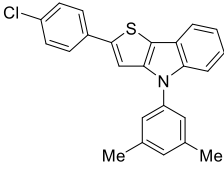
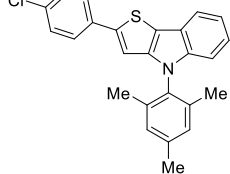
Schlussendlich wurden die erarbeiteten Reaktionsbedingungen für die Synthese der Thieno[3,2-*b*]indole **4a-j** verwendet. Die säulenchromatographische Trennung der mit einer *tert*-Butylgruppe substituierten Produkte (**4e**, **4f**, **4h**) war schwierig und führte verglichen mit anderen Derivaten zu niedrigeren isolierten Ausbeuten (45 - 61%). Die restlichen Produkte konnten in Ausbeuten von 61 – 95 % erhalten werden. Ein klarer Trend zwischen den verwendeten Arylaminen und Ausbeuten ist nicht zu erkennen (Schema 10, Tabelle 4).



Schema 10. Synthese von **4a-j**. *i*: **3a-d** (1,0 Äq.), Arylamin (1,5 Äq.), Pd₂dba₃ (0,05 Äq.), SPhos (0,1 Äq.), NaOtBu (2,0 Äq.), Toluol, 100 °C, 14 h.

Tabelle 4. Synthese von **4a-j**.

	Produkt	Ausbeute ^{a)}		Produkt	Ausbeute ^{a)}
4a		95 %	4b		90 % ^{b)}
4c		61 %	4d		62 % ^{b)}
4e		45 % ^{b)}	4f		45 % ^{b)}

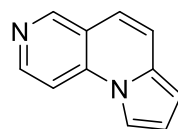
4g		62 % ^{b)}	4h		61 % ^{b)}
4i		62 % ^{b)}	4j		87 % ^{b)}

^{a)} isolierte Ausbeute, ^{b)} Synthese durch S. Grigoryan

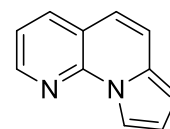
4. Pyrrolo[1,2-*a*]naphthyridin Derivate

Das folgende Kapitel untersucht die Synthese verschiedener Pyrrolo[1,2-*a*]naphthyridine ausgehend von 4-Aminopyridin oder 2-Amino-3-brompyridin. Zum Aufbau der Intermediate kommt neben klassischer organischer Synthesechemie

Pyrrolo[1,2-*a*]-
[1,6]naphthyridin



Pyrrolo[1,2-*a*]-
[1,8]naphthyridin



Stammsysteme

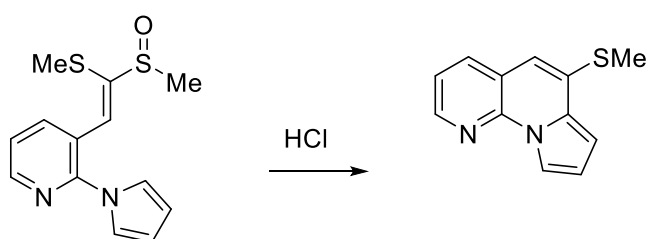
vor allem die Sonogashira Reaktion zum Einsatz. Der letzte, entscheidende Syntheseschritt ist in allen Fällen die Cycloisomerisierung, die mechanistisch entweder durch elektrophile aromatische Substitution oder Ringschluss ACM erfolgen kann.

Durch Variation des verwendeten Aminopyridins sowie der Cycloisomerisierungsmethode ergeben sich somit attraktive Syntheserouten für eine Vielzahl verschiedener 6-[Aryl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridine (Abschnitt 4.3), 5-[Acy]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridine (Abschnitt 4.4) und 5-[Acy]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine (Abschnitt 4.5).

4.1 Wissenschaftlicher Kontext

4.1.1 Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin

Die erste bekannte Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin-Synthese wurde 1993 von I. Cardinaud et. al publiziert. Es handelt sich um eine elektrophile aromatische Substitution, bei der eine Methylsulfoxid-Gruppe säurekatalysiert abgespalten wird (Schema 11).^[77]

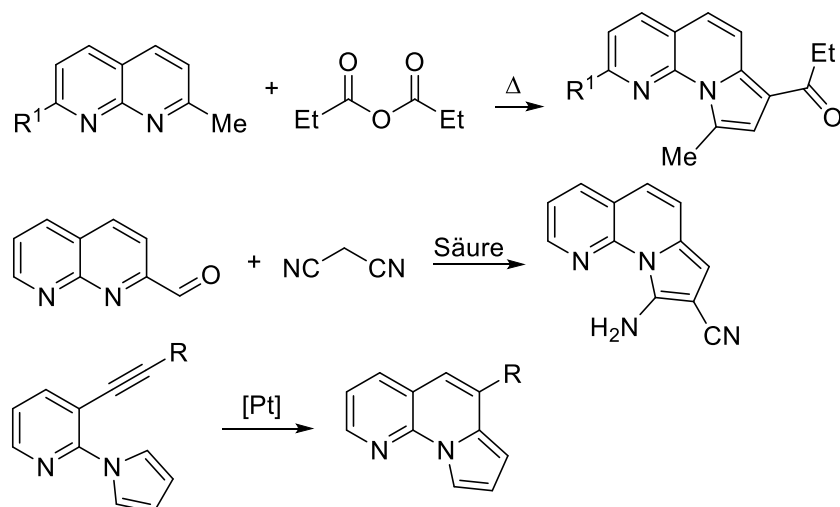


Schema 11. Erste publizierte Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin Synthese.

Eine weitere Syntheseroute wurde 2007 ausgehend von 2-Methyl-1,8-naphthyridin publiziert, welches in der Reaktion mit Anhydriden Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin bildet.^[78] Eine dritte Synthesemöglichkeit wurde 2011 von Li et al. publiziert, wobei 2-Formyl-1,8-naphthyridin als Startmaterial verwendet wird und anschließend mit Malonsäuredinitril reagiert.^[79]

Darüber hinaus wurden einige Rhodium-katalysierte, eine Platin-katalysierte sowie eine photokatalytische Synthese beschrieben. In diesen Fällen werden die Pyrrolo-1,8-naph-

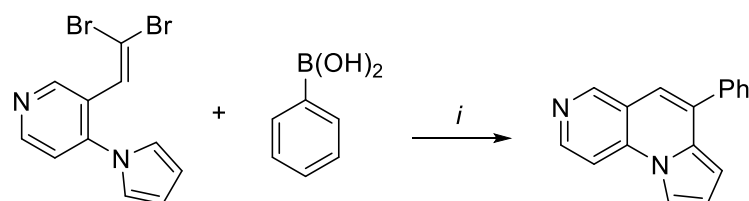
thyridine ausgehend von Biaryl-Verbindungen durch inter- oder intramolekularer Reaktion mit aktivierten Dreifachbindungen gebildet (Schema 12).^[80]



Schema 12. Einige bekannte Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin-Synthesen.

4.1.2 Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin

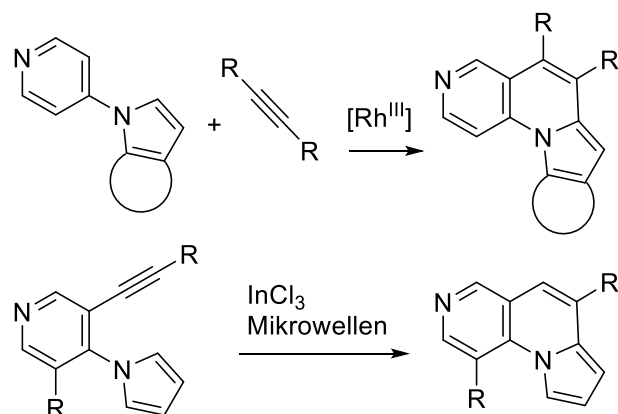
Die Synthese von Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen wurde erstmalig 2009 von D. I. Chai und M. Lautens veröffentlicht. Es handelte sich dabei um eine Suzuki Reaktion gefolgt von einer Palladium-katalysierten CH-Aktivierung ausgehend von 3-(2,2-Dibromvinyl)-4-pyrrolopyridin (Schema 13).^[81]



Schema 13. Erste publizierte Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin Synthese. *i*: Pd(OAc)₂, SPhos, Cs₂CO₃, Toluol, H₂O, 100 °C.

Weitere Beispiele für die Synthese von Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen sind rar. Lediglich eine 2016 von Li et al. publizierte

Vorschrift beschreibt die Rhodium-katalysierte Synthese durch doppelte CH-Aktivierung.^[82] Eine 2017 von Pierrat et al. veröffentlichte Reaktionsvorschrift beschreibt eine Indium(III)chlorid vermittelte und Mikrowellen unterstützte Synthese (Schema 14).^[83]



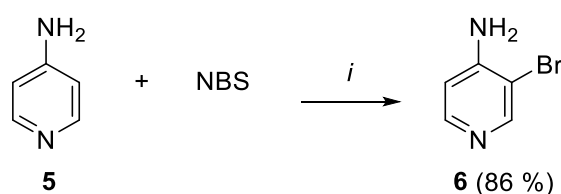
Schema 14. Bekannte Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin-Synthesen.

4.2 Synthese des Startmaterials

4.2.1 3-Alkynyl-4-pyrrolopyridin

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der 3-Alkynyl-4-pyrrolopyridine **8a-o** wurde der leicht erhältliche Building-Block 4-Aminopyridin **5** verwendet.

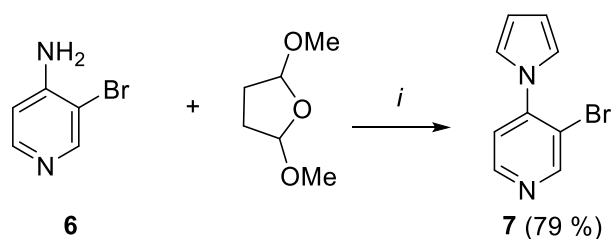
Im ersten Syntheseschritt erfolgte die Bromierung von **5** entsprechend einer 2001 von V. Cañibano et al. publizierten Vorschrift.^[84] Es handelt sich um eine klassische elektrophile aromatische Substitution, die durch den *ortho*-dirigierenden Effekt der Amino-Gruppe regioselektiv verläuft. Die Reaktion verläuft exotherm, sodass die Zugabe des *N*-Bromsuccinimids (NBS) langsam erfolgen sollte. Die 2001 veröffentlichten Ergebnisse konnten sehr gut reproduziert werden und das 4-Amino-3-brompyridin **6** in 86 % Ausbeute erhalten werden (Schema 15).



Schema 15. Synthese von **6**: **5** (1,0 Äq.), NBS (1,1 Äq.), MeCN, 48 h, 20 °C.

Die Aminogruppe von Intermediat **6** wurde anschließend mittels Clauson-Kaas Reaktion in einen Pyrrolring überführt. Bei der Clauson-Kaas Reaktion handelt es sich um eine 1952 publizierte Namensreaktion der klassischen Synthesechemie.^[85] Mechanistisch kann diese mit der bekannteren Paal-Knorr-Synthese verglichen werden, wobei statt einem 1,4-Diketon 3,5-Dimethoxytetrahydrofuran als Elektrophil verwendet wird (Schema 16).

Das entstehende Intermediat **7** ist eine farblose Flüssigkeit, die sich innerhalb weniger Tage braun färbt. Die Eigenschaft von 2,5-unsubstituierten Pyrrolringen durch Autoxidation oder Säurekatalyse zu polymerisieren ist bekannt, weshalb **7** kühl, trocken und unter Schutzgas gelagert werden sollte.^[86]



Schema 16. Synthese von **7**: **6** (1,0 Äq.), 3,5-Dimethoxytetrahydrofuran (2,5 Äq.), AcOH, 1 h, 120 °C.

Um Intermediat **7** effizient mittels Sonogashira Reaktion in die Produkte **8a-o** zu überführen, wurden die Reaktionsbedingungen zunächst für Derivat **8a** optimiert. Die besten

Ausbeuten wurden mit dem sperrigen, elektronenreichen XPhos-Liganden bei 25 °C erhalten (Tabelle 5).

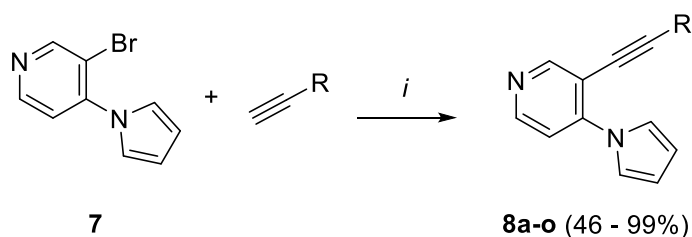
Tabelle 5. Optimierung für **8a**.

	Katalysator	Ligand	Base	Temp.	Ausbeute ^{a)}
A	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	-	Et ₃ N	50 °C	56 %
B	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	[HP(<i>t</i> Bu) ₃]BF ₄	Et ₃ N	50 °C	65 %
C	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	[HP(<i>t</i> Bu) ₃]BF ₄	HN <i>i</i> Pr ₂	50 °C	65 %
D	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	[HP(<i>t</i> Bu) ₃]BF ₄	Et ₃ N	50 °C	69 %
E	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	XPhos	Et ₃ N	50 °C	73 %
F	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	XPhos	Et ₃ N	25 °C	81 %

^{a)} isolierte Ausbeute

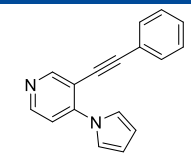
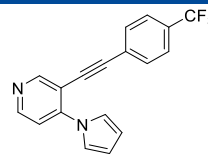
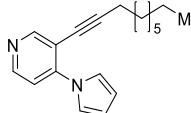
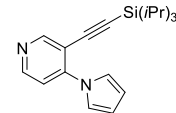
Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurden **8a-o** in Ausbeuten von 46 – 99 % erhalten. Besonders hohe Ausbeuten erzielten elektronenreiche Alkine (**8k-m**, 91 – 99%). Wohingegen elektronenarme und aliphatische Alkine nur langsam reagierten und moderate Ausbeuten lieferten (**8b-d**, **8o**, 46 – 78 %).

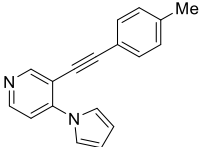
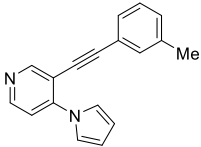
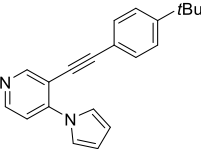
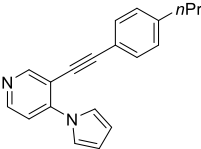
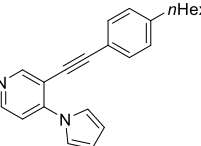
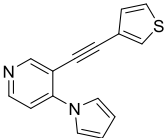
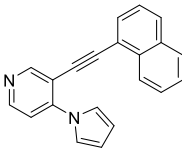
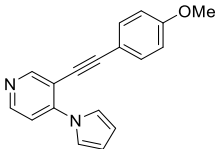
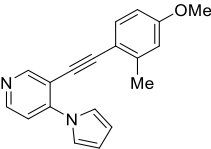
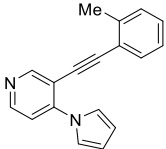
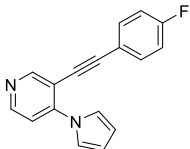
Insbesondere **8c** ist säulenchromatographisch nur sehr schwer von verbleibendem Startmaterial abzutrennen. Die Reaktion für Derivat **8c** wurde deshalb noch einmal bei 90 °C wiederholt. Dadurch wurde der komplette Umsatz des Startmaterials innerhalb von 24 Stunden erreicht, die Produktausbeute verbesserte sich allerdings kaum (Schema 17, Tabelle 6).



Schema 17. Synthese von **8a-o**. *i*: **7** (1,0 Äq.), Alkin (1,5 Äq.), Pd(MeCN)₂Cl₂ (0,05 Äq.), XPhos (0,10 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Et₃N (3,0 Äq.), 1,4-Dioxan, 25 °C, 24 h.

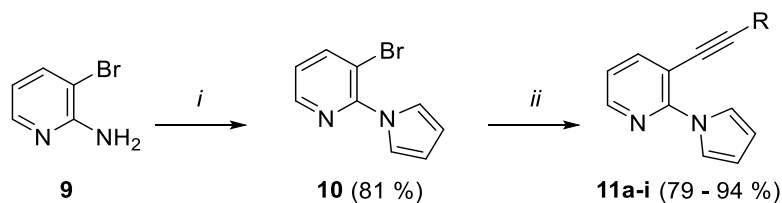
Tabelle 6. Synthese von **8a-o**.

	Produkt	Ausbeute ^{a)}		Produkt	Ausbeute ^{a)}
8a		81 %	8b		55 %
8c		56 % (63 %) ^{b)}	8d		78 %

8e		88 %	8f		88 %
8g		98 %	8h		86 %
8i		83 %	8j		76 %
8k		99 %	8l		95 %
8m		91 %	8n		55 %
8o		46 %	a) isolierte Ausbeute, b) Reaktion bei 90 °C		

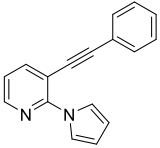
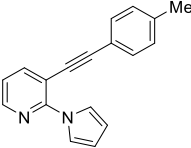
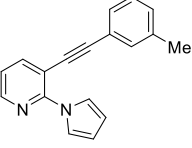
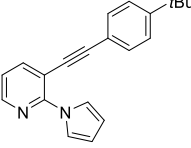
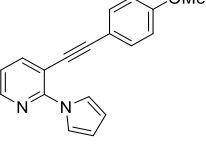
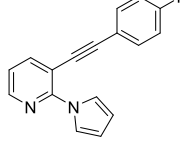
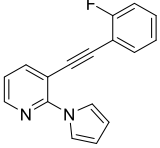
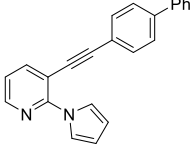
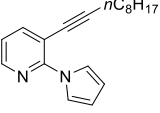
4.2.2 3-Alkynyl-2-pyrrolopyridin

Für die Synthese der 3-Alkynyl-2-pyrrolopyridine **11a-i** wurde der leicht zugängliche Building-Block 2-Amino-3-brompyridin **9** verwendet. Die Synthese von **11** ausgehend von **9** konnte komplett nach einer von Anika Flader entwickelten Vorschrift durchgeführt werden.^[80a] Die publizierten Ausbeuten der Clauson-Kaas Reaktion sowie der Sonogashira Reaktion konnten gut reproduziert werden. Bei **11a-g** handelt es sich um bekannte Verbindungen,^[80a] lediglich die bisher unbekannten Derivate **11h,i** wurden im Rahmen dieser Arbeit komplett charakterisiert (Schema 18, Tabelle 7).



Schema 18. Synthese von **11a-i**. *i*: **9** (1,0 Äq.), 3,5-Dimethoxytetrahydrofuran (1,05 Äq.), DCE (0,25 ml / mmol **9**), H₂O/AcOH (2:1, 0,34 ml / mmol **9**), 12 h, 80 °C. *ii*: **10** (1,0 Äq.), Alkin (1,2 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,03 Äq.), CuI (0,02 Äq.), Et₃N (3,0 Äq.), MeCN (5 ml / mmol **10**), 50 °C, 16 h.

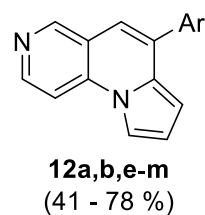
Tabelle 7. Synthese von 11a-i.

Produkt			Produkt		
Ausbeute ^{a)}			Ausbeute ^{a)}		
11a		89 %	11b		91 %
11c		91 %	11d		74 %
11e		81 %	11f		79 %
11g		88 %	11h		94 %
11i		79 %	a) isolierte Ausbeute.		

4.3 Synthese von Pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen durch S_EAr

Ausgehend von den in Abschnitt 4.2.1 hergestellten 3-Alkynyl-4-pyrrolopyridinen **8a-m** sollten nun die 6-[Aryl]-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridine **12a-m** hergestellt werden. Die Derivate **8** sind dabei bereits Konstitutionsisomere der gewünschten Produkte **12**. Der letzte, entscheidende Reaktionsschritt ist die Lewis-Säure vermittelte Cycloisomerisierung, welche eingehend untersucht und optimiert wurde.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von unserem Arbeitskreis 2017 als Teil einer größeren Arbeit im „Journal Organic & Biomolecular Chemistry“ publiziert.^[80a] Das Derivat **12a** wurde bereits 2009 von D. I. Chai und M. Lautens charakterisiert,^[81] alle anderen Derivate wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellt.



4.3.1 Optimierung der Cyclisierung

Die Cycloisomerisierung der Intermediate **8** zu den Pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen **12** wurde zunächst am Beispiel von **8a** untersucht. Mechanistisch handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution, wobei der Pyrrolring als Nukleophil agiert und die Dreifachbindung als Elektrophil. Damit die vergleichsweise elektronenreiche Dreifachbindung als Elektrophil agieren kann, werden meist Lewis Säuren verwendet um die Bindung zu aktivieren (Abbildung 14).

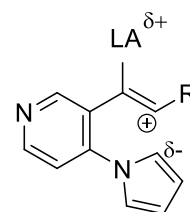


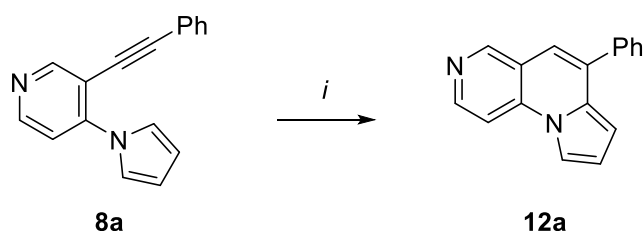
Abbildung 14. Durch Lewis Säure (LA) aktivierter Präkursor **8**.

Im einfachsten Fall können dies Brønsted Säuren sein. Schwefelsäure oder *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TSA) lieferten in Reaktion mit **8a** jedoch säulenchromatographisch nicht trennbare Produktgemische. Da starke Brønsted Säuren auch den Pyrrolring protonieren und Produktgemische liefern, wohingegen schwache Brønsted Säuren die Dreifachbindung nicht ausreichend aktivieren, wurden als nächstes Elektronenpaarakzeptor Lewis Säuren getestet.

Tatsächlich zeigten Metallsalze eine selektivere Reaktion von **8a** zu **12a**. Die höchste Ausbeute lieferte Bi(OTf)₃ mit 50 %, die zweitbeste Alternative stellte Zn(OTf)₂ mit 22 % dar. Laut HSAB-Konzept sind sowohl Zn²⁺ als auch Bi³⁺ im Grenzgebiet zwischen harten und weichen Lewis Säuren angesiedelt. Das deutlich größere Bi³⁺ scheint aber signifikant besser mit der Dreifachbindung wechselwirken zu können.

Bi(OTf)₃ muss in stöchiometrischen Mengen verwendet werden. Gibt man lediglich 0,5 Äquivalente zur Reaktion, sinkt die Ausbeute drastisch. Eine mögliche Erklärung dafür bietet das Pyridin-Stickstoffatom, dessen freies Elektronenpaar die Lewis Säure stärker koordinieren kann als die Elektronen der Dreifachbindung.

Zuletzt wurde der Einfluss der Temperatur untersucht: Bei 120 °C in Xylol ergibt sich eine etwas höhere Ausbeute von 55 % gegenüber der Reaktion bei 100 °C mit 50 % Ausbeute (Schema 19, Tabelle 8).



Schema 19. Optimierung für **12a**. *i*: **8a** (1 Äq.), Lewis Säure, Temp. (siehe Tabelle 8), Toluol, 24 h.

Tabelle 8. Optimierung für **12a**.

	Lewis Säure (Äq.)	Temp.	Ausbeute ^{a)}
A	<i>p</i> TSA * H ₂ O (25,0)	100 °C	Gemische
B	H ₂ SO ₄ (1,0)	100 °C	Gemische
C	PtCl ₂ (1,0)	100 °C	0 %
D	AuCl ₃ (1,0)	100 °C	8 %
E	Ag(OAc) (1,0)	100 °C	15 %
F	In(OTf) ₃ (1,0)	100 °C	20 %
G	Zn(OTf) ₂ (1,0)	100 °C	22 %
H	Bi(OTf) ₃ (1,0)	100 °C	50 %
I	Bi(OTf) ₃ (0,5)	100 °C	7 %
K	Bi(OTf) ₃ (1,0)	120 °C ^{b)}	55 %

^{a)} isolierte Ausbeute ^{b)} in Xylol

4.3.2 Derivate

Schlussendlich wurden die optimierten Reaktionsbedingungen an den Verbindungen **8a-m** getestet, um das Spektrum synthetisch zugänglicher Produkte zu prüfen.

Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit zwischen den verwendeten Alkinen und der Ausbeute. Für das optimierte Derivat **12a** und elektronisch ähnliche Derivate wurden Ausbeuten von 41 – 55 % erhalten. Elektronenreiche Alkine lieferten deutlich höhere Ausbeuten (**12j,l,m**; 72 – 78 %), wohingegen elektronenarme Alkine unter den verwendeten Bedingungen schlecht oder gar nicht cyclisiert werden konnten (**12b-d**; 0 – 25 %) (Schema 20, Tabelle 9).

Die erhaltenen Ausbeuten entsprechen dabei dem zu erwartenden Ergebnis. Eine elektronenreiche Dreifachbindung kann leicht mit dem Elektronenpaarakzeptor Bi(OTf)₃ wechselwirken. Der in Abbildung 14 gezeigte kationische Übergangszustand kann sich so leicht bilden und wird zudem besser stabilisiert. Bei elektronenarmen Dreifachbindungen kommt nur eine schwache Wechselwirkung beziehungsweise Stabilisierung zu Stande, sodass die Ausbeute stark sinkt.

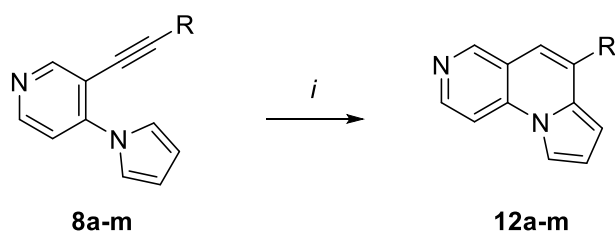
Schema 20. Synthese von **12a-m**. *i*: **8a-m** (1,0 Äq., 0,4 – 0,7 mmol), Bi(OTf)₃ (1,0 Äq.), Xylol (3 ml), 120 °C, 24 h.

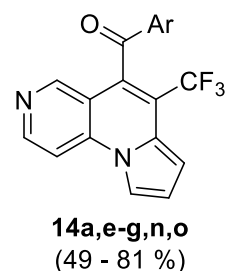
Tabelle 9. Synthese von 12a-m.

Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
12a		55 %	12b		25 %
12c		0 %	12d		0 %
12e		50 %	12f		51 %
12g		41 %	12h		53 %
12i		45 %	12j		72 %
12k		51 %	12l		78 %
12m		73 %	a) isolierte Ausbeute		

4.4 Synthese von Pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen durch ACM

In Abschnitt 4.3 wurde die Synthese der 6-[Aryl]-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridine **12** ausgehend von 3-Alkynyl-4-pyrrolopyridin **8a-m** beschrieben. Darauf aufbauend soll nun die Synthese der strukturell ähnlichen 5-[Acy]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridine **14** untersucht werden.

Als Startmaterial wurden dabei die in Abschnitt 4.2.1 hergestellten Derivate **8a**, **8e-g** sowie **8l,n,o** verwendet. Das Startmaterial wurde nun nicht direkt cyclisiert, sondern zunächst mit Hilfe von Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) acetyliert. Die Cycloisomerisierung der acetylierten Intermediate verläuft nun nach dem Mechanismus der Ringschluss ACM, was schlussendlich die Pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridine **14** liefert.

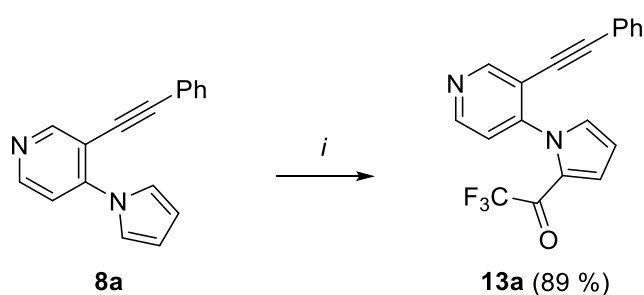


4.4.1 Optimierung der Cyclisierung

4.4.1.1 Acetylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid

Zunächst wurde die Reaktion von **8a** mit TFAA untersucht. Es handelt sich dabei um eine elektrophile aromatische Substitution, die das acetylierte Intermediat **13a** in exzellenter Ausbeute liefert. Im Verlauf dieser Arbeit wurde lediglich **13a** isoliert, säulenchromatographisch gereinigt, und komplett charakterisiert (Schema 21).

Für die anderen Derivate wurde die direkte Reaktion von **8** zu den Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen **14** in einem Schritt untersucht (Abschnitt 4.4.1.2). Alternativ kann Intermediat **13** auch nach abdestillieren des Lösungsmittels direkt als Rohprodukt im Verlauf einer zweistufigen Synthese verwendet werden (Abschnitt 4.4.1.3).



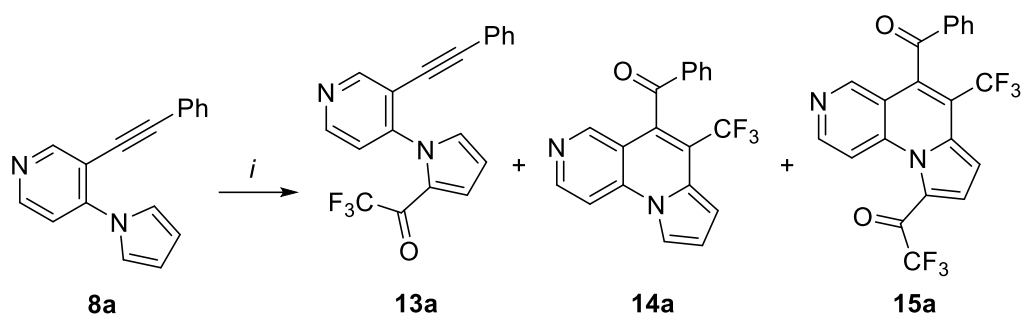
Schema 21. Synthese von **13a**. *i*: **8a** (1 Äq.), TFAA (15 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h.

4.4.1.2 Synthese in einem Schritt

Bei der Cycloisomerisierung von **13a** zu **14a** handelt es sich mechanistisch um eine Ringschluss ACM. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, verläuft die ACM meist Lewis Säure katalysiert. Da bei der Reaktion von **8a** mit TFAA als Nebenprodukt bereits TFA entsteht, wurde zunächst die direkte Reaktion von **8a** zu **14a** in einem Schritt untersucht.

Leider lieferte die Reaktion von **8a** mit einem Überschuss TFAA lediglich Präkursor **13a**. Erst bei Zugabe von 10 Äquivalenten *p*TSA startet die Cycloisomerisierung und **14a** bildet sich in 55 % Ausbeute. Bei einem höherer Überschuss *p*TSA bildet sich neben **14a** zunehmend auch doppelt acetyliertes **15a**, sodass die Ausbeute sinkt. Verwendet man stöchiometrische Mengen TFAA um die doppelte Acetylierung zu vermeiden, ergeben sich ebenfalls schlechte Ausbeuten, da die Acetylierung nur sehr langsam abläuft und stattdessen Nebenreaktionen dominieren (Schema 22, Tabelle 10).

Eine Ausbeute von 55 % für **14a** ist nur mäßig zufriedenstellend. Zudem lassen sich die Bedingungen nicht ohne weiteres auf andere Derivate übertragen. So liefert die Reaktion des elektronenreichen Startmaterials **8I** mit 15 Äquivalenten TFAA und 10 Äquivalenten *p*TSA bereits ausschließlich das doppelt acetylierte Produkt **15I**.



Schema 22. Synthese von **14a** aus **8a** in einem Schritt. *i*: **8a** (1 Äq.), TFAA, *p*TSA (siehe Tabelle 10), Xylol, 140 °C.

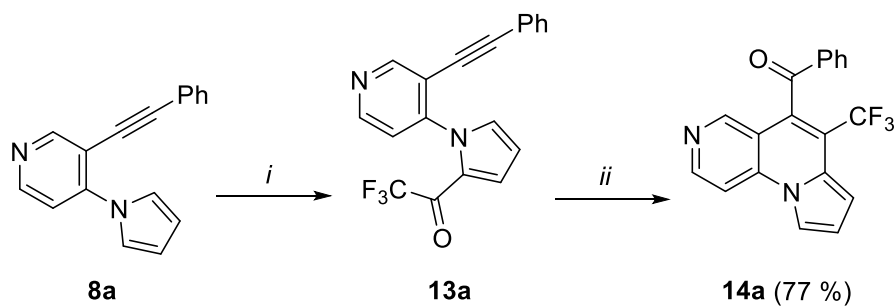
Tabelle 10. Synthese von **14a** in einem Schritt.

	Äq. TFAA	Äq. <i>p</i> TSA	Ausbeute 14a
A	15	0	0 %
B	15	10	55 %
C	15	30	36 %
D	1,2	10	13 %

4.4.1.3 Synthese in zwei Schritten

Weitere Testreaktionen zeigten, dass bessere Ausbeuten in einer zweistufigen Synthese erhalten werden. Zunächst setzt man **8a** mit 15 Äquivalenten TFAA um, sodass sich **13a** in exzellenter Ausbeute bildet. Die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen vermeiden Nebenreaktionen des Startmaterials.

Intermediat **13a** zu isolieren ist nicht nötig, lediglich TFAA und TFA müssen im Vakuum abdestilliert werden, um die zweifache Acetylierung im weiteren Reaktionsverlauf zu verhindern. Anschließend kann **13a** durch Zugabe von *p*TSA cyclisiert werden, um **14a** in 77 % Gesamtausbeute zu erhalten. Die nicht nukleophile, nicht oxidierend wirkende *p*TSA (15 Äq.) lieferte gute Ausbeuten. Zudem erlaubt *p*TSA eine leichte Reaktionsführung, da sie bei Raumtemperatur fest eingewogen werden kann, ab 40 °C jedoch flüssig und komplett mischbar mit Xylol ist (Schema 23).



Schema 23. Synthese von **14a** aus **8a** in zwei Schritten. *i*: **8a** (1 Äq.), TFAA (15 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h. *ii*: *p*TSA (15 Äq.), Xylol, 140 °C, 1 h.

4.4.2 Derivate

Die optimierten, zweistufigen Reaktionsbedingungen wurden anhand der Startmaterialien **8a**, **8e-f** sowie **8l,n,o** getestet. Die Bedingungen eignen sich für die Synthese von elektronenarmen (**14o**) und leicht elektronenreichen (**14e-g**) Derivaten in guter bis sehr guter Ausbeute (74 – 81 %). Auch das sterisch anspruchsvolle Derivat **14n** konnte in einer guten Ausbeute von 74 % erhalten werden.

Lediglich das sehr elektronenreiche Derivat **14l** wurde nur in moderater Ausbeute von 49 % erhalten. Die hohe Reaktivität von **8l** führt nach TFAA Zugabe bereits teilweise zur Bildung von, durch S_EAr cyclisiertem, **12l**, ehe sich das acetylierte Intermediat **13l** bildet (Schema 24, Tabelle 11).

Die dreidimensionale Struktur von **14g** wurde zusätzlich mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Die Darstellung zeigt ein planares Stammsystem mit einem aus der Ebene gedrehten Acyl-Rest (Abbildung 15).

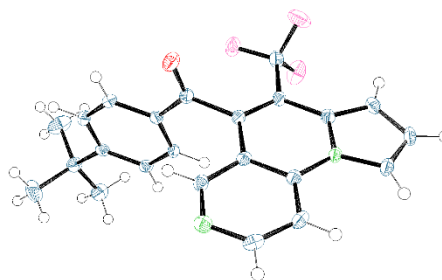
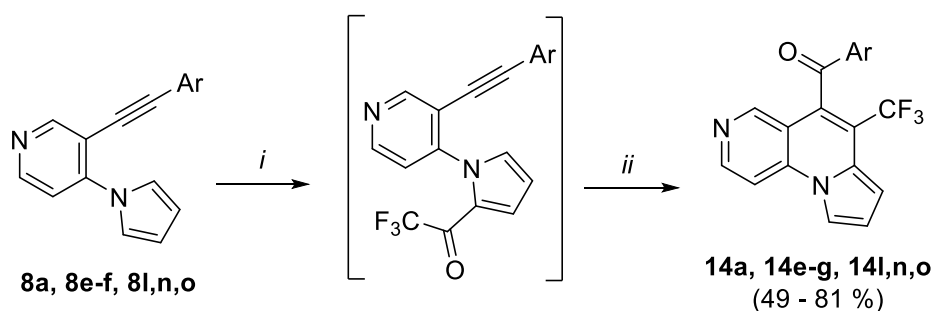


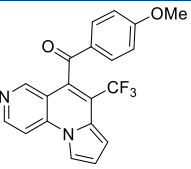
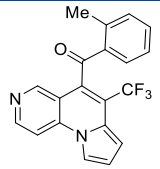
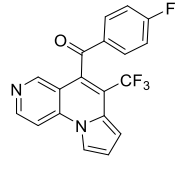
Abbildung 15. ORTEP für **14g**.



Schema 24. Synthese von **14a**, **14e-g**, **14l,n,o**. *i*: **8a** (1 Äq.), TFAA (15 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h. *ii*: *p*TSA (15 Äq.), Xylol, 140 °C, 1 h.

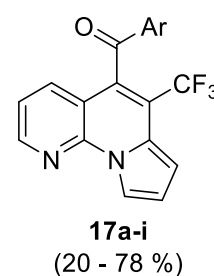
Tabelle 11. Synthese von **14a**, **14e-g**, **14l,n,o**.

Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
14a		77 %	14e		74 %
14f		80 %	14g		78 %

14l		49 %	14n		74 %
14o		81 %	a) isolierte Ausbeute		

4.5 Synthese von Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridinen durch ACM

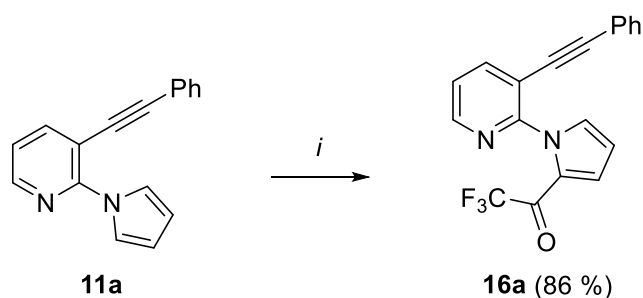
Analog zu der in Kapitel 4.4 beschriebenen Synthese der 5-[Acy]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridine **14** sollte auch die Synthese von 5-[Acy]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridinen **17** möglich sein. Als Startmaterial wurden die in Abschnitt 4.2.2 hergestellten 3-Alkynylpyrrolopyridine **11a-i** verwendet.



Die Acetylierung von **11** mit TFAA sowie die anschließende Cycloisomerisierung wurden erneut eingehend untersucht und optimiert.

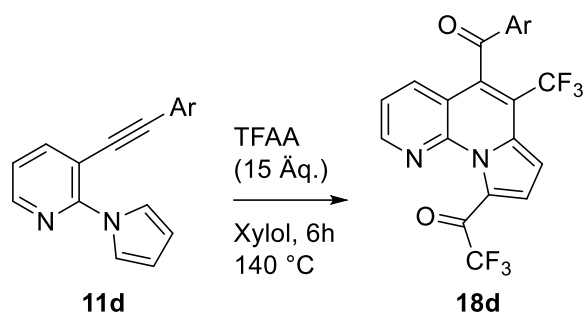
4.5.1 Optimierung der Cyclisierung

Durch Reaktion von **11a-i** mit TFAA können die Intermediate **16** erhalten werden, wobei lediglich **16a** isoliert und charakterisiert wurde (Schema 25). Für die Reaktion von **15b-i** zu **17b-i** wurden keine Zwischenprodukte isoliert.



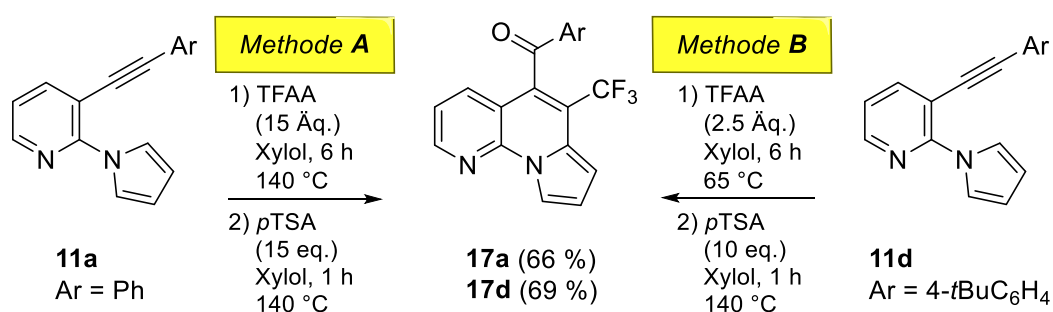
Schema 25. Synthese von Intermediat **16a**. *i*: **11a** (1,0 Äq.), TFAA (15,0 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h.

Die Optimierung der Cyclisierung erfolgte anhand der Derivate **11a** und **11d**. Die in Kapitel 4.4.1 erarbeiteten, zweistufigen Bedingungen lieferten bereits gute Ausbeuten für das Phenyl-Derivat **17a** (66 %), jedoch nur Spuren des 4-*tert*-Butylphenyl-Derivats **17d**. Der Grund ist die höhere Reaktivität der 2-Pyrrolopyridine **11** verglichen mit den 4-Pyrrolopyridinen **8**. Die Reaktion von **11d** mit TFAA (15 Äq.) bei 140 °C lieferte im ersten Reaktionsschritt bereits das doppelt acetylierte **18d** als Hauptprodukt (Schema 26).



Schema 26. Reaktion von **11d** bei 140 °C mit 15 Äq. TFAA liefert **18d**. Ar = 4-*t*BuC₆H₄.

Für **11d** wurden daher mildere Reaktionsbedingungen erarbeitet. Verringert man die Menge TFAA auf 2.5 Äquivalente und die Temperatur auf 65 °C, erhält man erfolgreich Intermediat **16d**, welches schlussendlich mit *p*TSA zu **17d** cycloisomerisiert werden kann. Jedoch lassen diese milden Bedingungen sich nicht auf die elektronenärmeren Derivate (**11f,g,i**) übertragen, da bei diesen die Acetylierung sonst sehr langsam oder gar nicht abläuft. Somit ergibt die Optimierung zwei verschiedene Reaktionsvorschriften, *Methode A* für elektronenarme und *Methode B* für elektronenreiche Derivate (Schema 27).



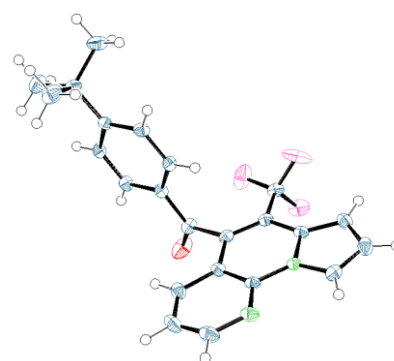
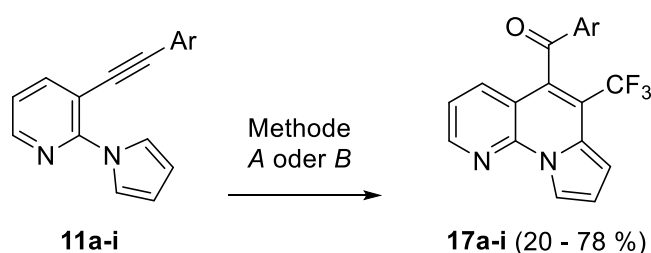
Schema 27. Optimierte Bedingungen für die Synthese von **17a,d**; *Methode A* für vergleichsweise elektronenarme Derivate und *Methode B* für elektronenreiche Derivate.

4.5.2 Derivate

Mit den optimierten Bedingungen A und B wurden die Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridine **17a-i** hergestellt. Die Ausbeuten reichen von 20 – 78 % und sind stark von der vorhandenen Alkynyl-Gruppe abhängig.

Die niedrigste Ausbeute erzielte **17i** mit 20 %. Der aliphatische Alkylrest von **17i** kann den positiv geladenen Übergangszustand, verglichen mit den anderen Derivaten, deutlich schlechter stabilisieren, sodass die Reaktion langsam verläuft und das Edukt in Nebenreaktionen verloren geht. Die geringe Ausbeute für **17h** von 37 % ist hingegen auf die schlechte Löslichkeit der Biphenyl-Gruppe zurückzuführen. In der säulenchromatographischen Trennung kam es daher zu Verlusten, da sich das Produkt über sehr viele Reagenzgläser verteilte und nicht komplett von Nebenprodukten abgetrennt werden konnte.

Alle anderen Derivate konnten in guter bis sehr guter Ausbeute (53 – 78 %) erhalten werden, was zeigt, dass die zwei entwickelten Methoden A und B die Synthese eines breiten Produktspektrums ermöglichen (Schema 28, Tabelle 12). Für **17d** wurde zudem die Röntgenkristallstruktur ermittelt, welche den planaren Pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin Grundkörper sowie den aus der Ebene gedrehten Acyl-Rest zeigt (Abbildung 16).

Abbildung 16. ORTEP für **17d**.

Schema 28. Synthese von **17a-i**. A: 1) **11** (1,0 Äq.), TFAA (15,0 Äq.), Xylol, 140 °C, 6 h. 2) pTSA (15,0 Äq.), Xylol, 140 °C, 1 h. B: 1) **11** (1,0 Äq.), TFAA (2,5 Äq.), Xylol, 65 °C, 6 h. 2) pTSA (10 Äq.), Xylol, 140 °C, 1 h.

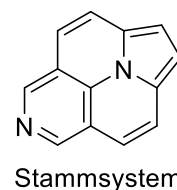
Tabelle 12. Synthese von **17a-i**.

Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
17a		66 % ^A 34 % ^B	17b		53 % ^A
17c		69 % ^B	17d		Spuren ^A 78 % ^B
17e		59 % ^B	17f		62 % ^A
17g		62 % ^A	17h		37 % ^B
17i		20 % ^A			

^{a)} isolierte Ausbeute, ^A Methode A, ^B Methode B

5. Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin Derivate

In Kapitel 4 konnte eine große Vielfalt verschiedener Pyrrolo-Naphthyridine durch einseitige Cycloisomerisierung hergestellt werden. Das Vorgehen sollte theoretisch auch auf die Synthese von Indolizino-Naphthyridinen übertragbar sein, wenn die Cycloisomerisierung beidseitig durchgeführt wird.

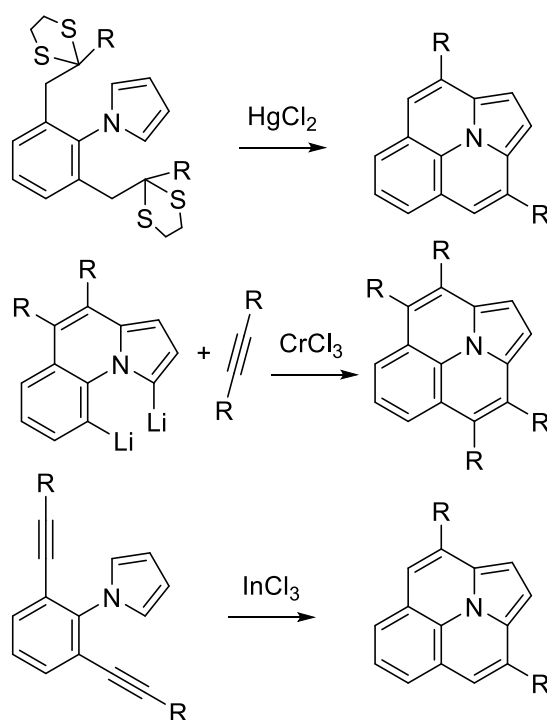


Auch hier kann die Cycloisomerisierung mechanistisch durch elektrophile aromatische Substitution oder Ringschluss ACM erfolgen. Somit sollte die Synthese symmetrischer sowie unsymmetrischer Indolizino-Naphthyridine möglich sein.

5.1 Wissenschaftlicher Kontext

Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridine wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert.^[87] Bekannte Synthesen gibt es jedoch für die strukturell ähnlichen Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]chinoline.

Mit Ausnahme einer 2015 publizierten 1,3-dipolaren Cycloaddition^[88] gehen dabei alle Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]chinolin Synthesen von einem 1-Phenylpyrrol Grundkörper aus, der beidseitig cyclisiert wird. Die erste bekannte Vorschrift stammt von Balli et al. und wurde 1983 veröffentlicht. Dabei wurden Thioacetal-Substituenten mit Quecksilber aktiviert um in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit dem Pyrrolring zu reagieren.^[89] In einer 2005 von Kanno et al. publizierten Vorschrift wird 1-Phenylpyrrol zunächst mit *n*-BuLi doppelt lithiiert. In



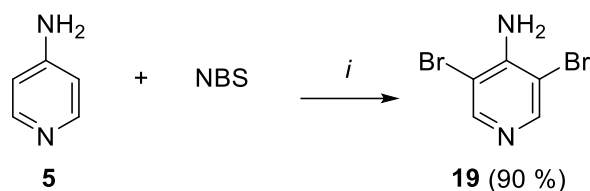
Schema 29. Bekannte Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]chinolin Synthesen.

einem zweiten Reaktionsschritt wird das doppelt lithiierte Intermediat mit einem Alkin umgesetzt, wobei es Chrom-katalysiert zu einem Ringschluss kommt (Schema 29).^[90] Ungiftige und zugleich milde Bedingungen wurden erst 2012 durch Delcamp et al.

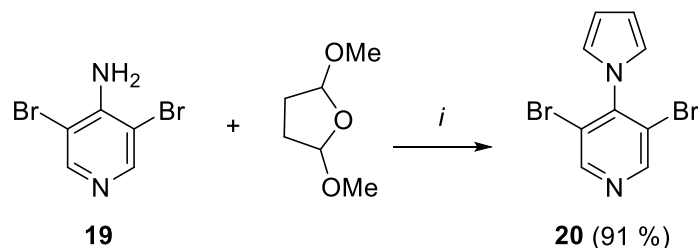
publiziert. Dabei erfolgt die Cyclisierung Indium-katalysiert zwischen Alkynyl-Gruppen und Pyrrolring.^[91] Ähnliche, Palladium-katalysierte oder photokatalytische Reaktionen wurden darauf aufbauend in den letzten Jahren publiziert (Schema 29).^[80b,92]

5.2 Synthese des Startmaterials

Die Synthese des Startmaterials beginnt mit dem bereits in Kapitel 4.3 verwendeten Building-Block 4-Aminopyridin **5**. Die Reaktion mit 2,3 Äquivalenten NBS bei Raumtemperatur liefert innerhalb von 24 Stunden selektiv das 4-Amino-3,5-dibrompyridin **19** in exzellenter Ausbeute (Schema 30).^[84] Die anschließende Reaktion von **19** mit 3,5-Dimethoxytetrahydrofuran bildet durch Clauson-Kaas Reaktion das 3,5-Dibrom-4-pyrrolopyridin **20** (Schema 31).^[85]

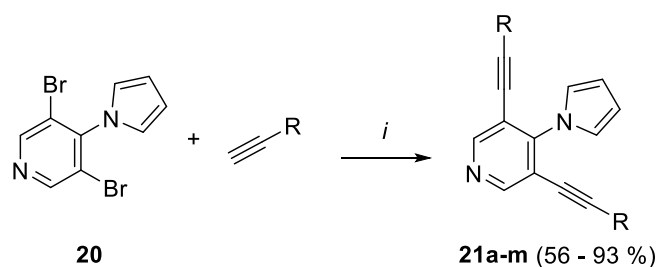


Schema 30. Synthese von **19**. *h*: **5** (1,0 Äq.), NBS (2,3 Äq.), DCM, 24 h, 20 °C.



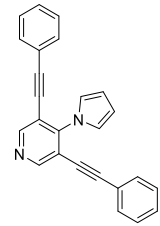
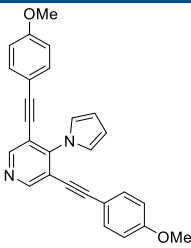
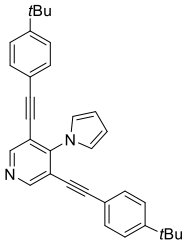
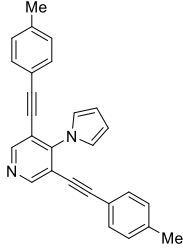
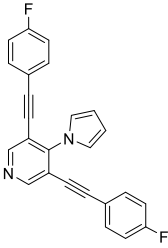
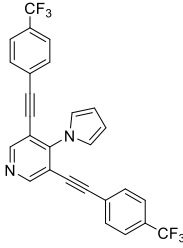
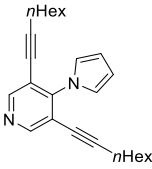
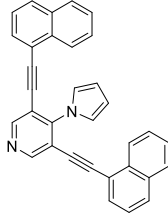
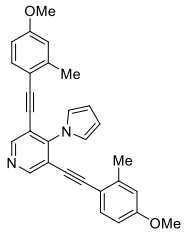
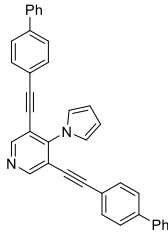
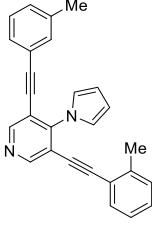
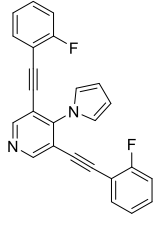
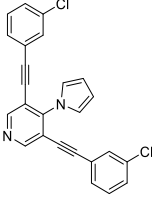
Schema 31. Synthese von **20**. *h*: **19** (1,0 Äq.), 3,5-Dimethoxytetrahydrofuran (2,5 Äq.), AcOH, 1 h, 120 °C.

Ausgehend von **20** wurden durch Sonogashira Reaktion die 3,5-Dialkynyl-4-pyrrolopyridine **21a-m** in 56 – 91 % Ausbeute erhalten. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen sowie die Synthese einiger Derivate erfolgte durch Sebastian Boldt im Rahmen seiner Masterarbeit.^[87] Die niedrigste Ausbeute mit 56 % wurde für **21h** erhalten, was sich durch die sterisch anspruchsvollere 1-Naphthylgruppe erklären lässt (Schema 32, Tabelle 13).



Schema 32. Synthese von **21a-m**. *h*: **20** (1,00 Äq.), Alkin (3,00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 Äq.), CataCXium A (0,10 Äq.), CuI (0,05 Äq.), Et₃N (6,00 Äq.), MeCN, 70 °C, 24 h.

Tabelle 13. Synthese von 21a-m.

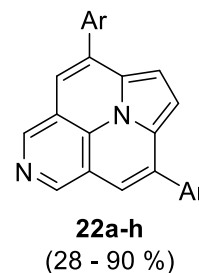
Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
21a		90 %	21b		85 % ^{b)}
21c		81 % ^{b)}	21d		90 % ^{b)}
21e		64 % ^{b)}	21f		82 %
21g		91 %	21h		56 %
21i		83 %	21j		61 %
21k		91 %	21l		93 %
21m		89 %			

a) isolierte Ausbeute,

b) Reaktion durchgeführt von S. Boldt

5.3 Synthese von Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen durch S_EAr

Als Startmaterial wurden die in Abschnitt 5.2 hergestellten 3,5-Dialkynyl-4-pyrrolopyridine **21a-h** verwendet, welche bereits Konstitutionsisomere der symmetrischen Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridine **22a-h** sind. Die Cycloisomerisierung erfolgte durch beidseitige, elektrophile aromatische Substitution.



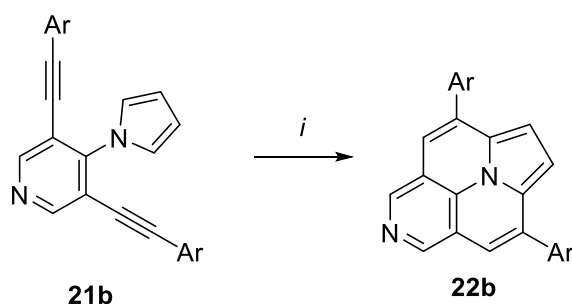
Dieses Projekt wurde gemeinsam mit Sebastian Boldt im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt. Alle in Zusammenarbeit mit ihm hergestellten Verbindungen sind entsprechend gekennzeichnet. Die Ergebnisse wurden von uns 2017 in der Angewandten Chemie, International Edition, veröffentlicht. Es ist die erste publizierte Synthese von Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen.^[87]

5.3.1 Optimierung der Cyclisierung

Die Cycloisomerisierung der Startmaterialien **21** durch elektrophile aromatische Substitution wurde anhand von **21b** genauer untersucht. Um die zwei Dreifachbindungen zu aktivieren sind hohe Temperaturen und die Zugabe einer Lewis Säure nötig.

Von den getesteten Metallsalzen zeigte Bi(OTf)₃ (2 Äq.) bereits gute Ergebnisse und lieferte **22b** in 51 % Ausbeute. Die Verwendung von 2 Äquivalenten *p*TSA als Brønsted Säure lieferte deutlich schlechtere Ausbeuten (18 %). Im Gegensatz zu dem schlecht löslichen Bi(OTf)₃ lässt sich *p*TSA jedoch in beliebiger Menge mit Toluol mischen, da es bereits bei 40 °C schmilzt. Wie die Testreaktionen zeigten steigt die Ausbeute von **22b** mit steigender *p*TSA-Konzentration. Bei einem Überschuss von 35 Äquivalenten *p*TSA kann **22b** in 80 % Ausbeute erhalten werden.

Mit anderen Brønsted Säuren ließen sich diese Ergebnisse nicht reproduzieren. So lieferten Methansulfonsäure (35 Äq.) und Trifluormethansulfonsäure (35 Äq.) nur schlechte Ausbeuten von 10 – 30 % (Schema 33, Tabelle 14).



Schema 33. Optimierung für **22b**. *i*: **21b** (1 Äq.), Lewis Säure, Lösungsmittel, Temp. (siehe **Tabelle 14**), 24 h.
Ar = 4-(MeO)C₆H₄

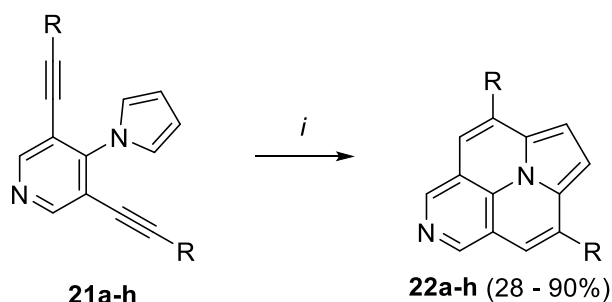
Tabelle 14. Optimierung für **22b**.

	Lewis Säure (Äq.)	Lösungsmittel	Temp.	Ausbeute ^{a),b)}
A	GaCl ₃ (2)	Toluol	100	Spuren
B	In(OAc) ₃ (2)	Toluol	100	23 %
C	In(OTf) ₃ (2)	Toluol	100	37 %
D	In(OTf) ₃ (2)	Xylol	120	45 % ^{c)}
E	Bi(OTf) ₃ (2)	Toluol	100	51 %
F	<i>p</i> TSA (2)	Xylol	120	18 %
G	<i>p</i> TSA (10)	Xylol	120	59 %
H	<i>p</i> TSA (35)	Xylol	120	80 %
I	CF ₃ SO ₃ H (35)	Xylol	120	30 %
J	CH ₃ SO ₃ H (35)	Xylol	120	10 %
K	<i>p</i> TSA (35)	Toluol	100	69 %

^{a)} isolierte Ausbeute, ^{b)} Reaktionen durchgeführt von S. Boldt, ^{c)} Ausbeute nach 48 h

5.3.2 Derivate

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnten die Derivate **22a-h** in einer Ausbeute von 28 – 90 % hergestellt werden. Wie schon bei der Synthese der Pyrrolo-Naphthyridine **14** in Kapitel 4.4, konnten elektronenreiche Substrate die höchsten Ausbeuten erzielen (**22b-d**, 75 – 90 %). Die elektronenarmen Derivate **22e-g** lieferten hingegen nur mäßige Ausbeuten von 28 – 40 %. Die Ausbeute des sterisch anspruchsvolleren Naphthyl-Derivats lag bei moderaten 55 % (Schema 34, Tabelle 15).



Schema 34. Synthese von **22a-h**. *i*: **21a-h** (1 Äq.), *p*TSA (35 Äq.), Xylol, 120 °C, 24 h.

Tabelle 15. Synthese von **22a-h**.

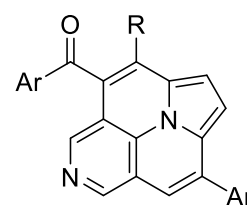
	Produkt	Ausbeute ^{a)}		Produkt	Ausbeute ^{a)}
22a		78 %	22b		80 % ^{b)}
22c		90 % ^{b)}	22d		75 % ^{b)}
22e		40 % ^{b)}	22f		30 % ^{b)}
22g		28 % ^{b)}	22h		55 %

^{a)} isolierte Ausbeute, ^{b)} Reaktion durchgeführt von S. Boldt

5.4 Synthese von Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen durch ACM

Ausgehend von den in Abschnitt 5.2 hergestellten 3,5-Dialkynyl-4-pyrrolopyridinen **21a-g** sowie **21i-m** sollte nun die Cycloisomerisierung durch Ringschluss ACM untersucht werden. Dazu wurde **21** mit TFAA acetyliert und die sich ergebenden Intermediate cycloisomerisiert, was schließlich zu den unsymmetrisch substituierten Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen **24** führte.

Im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.4 und 4.5 beschriebenen Ringschluss ACM war es hier möglich, die Acetylierung und Cycloisomerisierung in einem Schritt durchzuführen. Darüber hinaus wurden für die Acetylierung neben TFAA auch andere Anhydride getestet, was das synthetisch zugängliche Produktspektrum weiter vergrößerte.



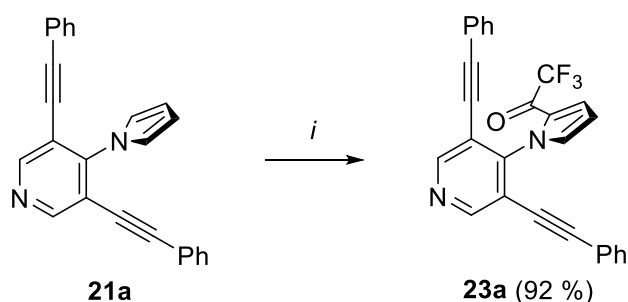
24a-e, i-m
25a-g
(25 - 96 %)

5.4.1 Optimierung der Cyclisierung

5.4.1.1 Acetylierung

Ausgehend von Startmaterial **21a** wurde zunächst die Reaktion mit TFAA untersucht. Verglichen mit dem 3-Alkynyl-4-pyrrolopyridinen **8** scheint der Pyrrolring von **21** deutlich elektronenreicher zu sein. Die Acetylierung durch TFAA erfolgte bereits bei 70 °C innerhalb einer Stunde und lieferte Intermediat **23a** in 92 % Ausbeute (Schema 35).

Lediglich **23a** wurde isoliert und charakterisiert, da die folgende Optimierung gute Bedingungen für die Synthese der Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridine **24** ausgehend von **21** in einem Schritt lieferte.



Schema 35. Synthese von Intermediat **23a**. *i*: **21a** (1,0 Äq.), TFAA (15 Äq.), Toluol, 70 °C, 1 h.

5.4.1.2 Acetylierung und Cyclisierung in einem Schritt

Durch die sehr schnelle Acetylierung von **21a** lässt sich die Synthese von **24a** gut in einem Syntheseschritt realisieren. Mittels Dünnschichtchromatographie zeigte sich, dass es nach der Acylierung zunächst zur Cycloisomerisierung durch Ringschluss ACM kommt. Anschließend folgt die zweite Cycloisomerisierung zu Derivat **24a** durch elektrophile aromatische Substitution. Weitere Nebenreaktionen von **24a** wurden nicht beobachtet.

In Schema 36 und Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Optimierung zusammengefasst. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Additive (Eintrag **A-L**), Basen (Eintrag **M-O**) sowie von Lösungsmittel und Temperatur (Eintrag **P-S**) separat untersucht.

Einfluss verschiedener Additive (A-L):

Bei der Reaktion in Toluol bei 120 °C kann die Ausbeute für **24a** durch verschiedene Additive von 0 % auf 48 % gesteigert werden. Die besten Ausbeuten erzielten Nickel-, Kupfer-, Silber- und Goldsalze. Dabei lieferten AuCl₃ (48 %) und AgCl (34 %) die besten Ausbeuten. Allerdings zeigten die Reaktionen **G-H**, dass stöchiometrische Mengen der Additive benötigt werden, da sonst die Ausbeuten drastisch sinken. Auf die Verwendung des teuren Goldsalzes wurde daher in der weiteren Arbeit verzichtet; stattdessen wurden die günstigeren Silber- und Kupfersalze verwendet.

Einfluss der Base (M-O):

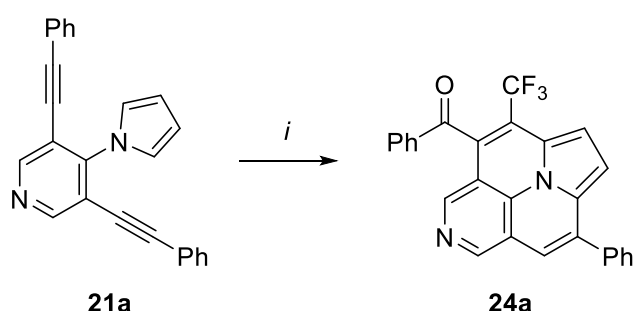
Die Zugabe von Basen kann ebenfalls die Ausbeute von 0 % auf 22 % steigern. Dabei ergaben alle getesteten Basen ähnliche Ergebnisse, was dadurch erklärt werden kann, dass die aus TFAA gebildete starke TFA die meisten Basen komplett protoniert. Das unabhängig von der verwendeten Base gebildete TFA-Anion scheint für die höheren Ausbeuten verantwortlich zu sein.

Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur (P-S):

Bei der Variation der Lösungsmittel zeigte sich, dass polare Lösungsmittel (DMF, DMA) zu komplexen Produktgemischen führen, die nur Spuren von **24a** enthalten. In unpolaren Lösungsmitteln ist das Startmaterial stabil. Jedoch reichen 120 °C in Toluol ohne Additive nicht aus, die Ringschluss ACM zu starten. Bei 170 °C in 1,2-Dichlorbenzol ist das Startmaterial bereits nach einer Stunde komplett umgesetzt. Obwohl sich keine komplexen Gemische bilden, wird **24a** nur in 18 % Ausbeute erhalten. Das restliche Startmaterial fällt als unlöslicher, schwarzer Niederschlag aus.

Kombinierte Reaktionsbedingungen (T-W):

Nachdem alle Reaktionsparameter einzeln untersucht wurden, konnten schlussendlich die gefundenen Bedingungen kombiniert werden. Die Kombination von einem Äquivalent Silbersalz und einem Äquivalent Base lieferte **24a** bereits in 54 % Ausbeute (**T**). Erhöht man die Menge der Base auf 2,5 Äquivalente steigt die Ausbeute auf 68 % (**U**). Erhöht man zusätzlich die Temperatur auf 170 °C reduziert sich die Reaktionszeit auf eine Stunde und **24a** wird in 75 % Ausbeute erhalten (**V**). Verwendet man das günstigere Kupfersalz (1 Äq.) mit 2,5 Äquivalenten Base bei 170 °C kann ebenfalls eine gute Ausbeute von 68 % erhalten werden (**W**).



Schema 36. Optimierung für **24a**. *i*: **21a** (1,0 Äq.), TFAA (15,0 Äq.), Additiv, Base, LM, Temp., Zeit (siehe **Tabelle 16**).

Tabelle 16. Optimierung für **24a**.

	Additiv (Äq.)	Base (Äq.)	LM	Temp.	Zeit	Ausbeute ^{a)}
A	AlCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	Spuren
B	PtCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	Spuren
C	InCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	8 %
D	H ₂ SO ₄ (0,1)	-	Toluol	120 °C	4 h	19 %
E	FeCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	25 %
F	NiCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	29 %
G	CuI (0,5)	-	Toluol	120 °C	4 h	9 %
H	CuI (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	23 %
J	CuI (2,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	24 %
I	CuBr ₂ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	29 %
K	AgCl (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	34 %
L	AuCl ₃ (1,0)	-	Toluol	120 °C	4 h	48 %
M	-	Na ₂ CO ₃ (0,5)	Toluol	120 °C	4 h	22 %
N	-	K ₂ CO ₃ (0,5)	Toluol	120 °C	4 h	22 %
O	-	K(OAc) (1,0)	Toluol	120 °C	4 h	20 %
P	-	-	Toluol	120 °C	4 h	Spuren
Q	-	-	DMF	150 °C	1 h	Spuren
R	-	-	DMA	160 °C	1 h	Spuren
S	-	-	Cl ₂ C ₆ H ₄	170 °C	1 h	18 %
T	Ag ₂ CO ₃ (0,5)	K ₂ CO ₃ (0,5)	Toluol	120 °C	4 h	54 %
U	Ag ₂ CO ₃ (0,5)	K ₂ CO ₃ (2,5)	Toluol	120 °C	4 h	68 %
V	Ag ₂ CO ₃ (0,5)	K ₂ CO ₃ (2,5)	Cl ₂ C ₆ H ₄	170 °C	1 h	75 %
W	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ (0,5)	K ₂ CO ₃ (2,5)	Cl ₂ C ₆ H ₄	170 °C	1 h	68 %

^{a)} isolierte Ausbeute

5.4.2 Derivate

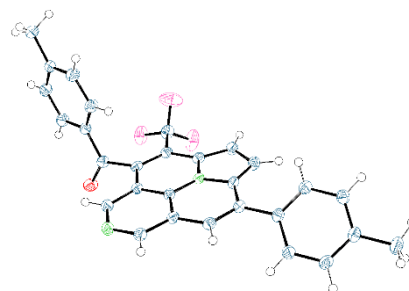
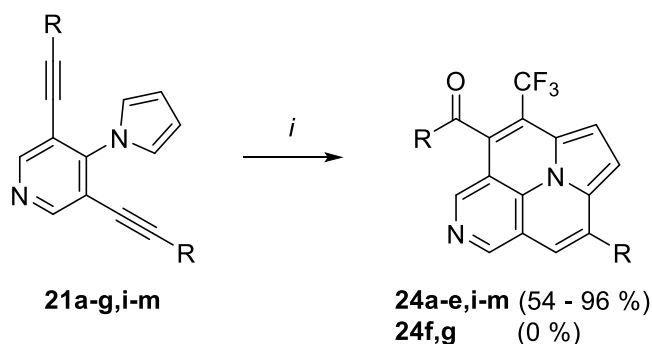
Für die Synthese der Derivate wurden neben TFAA (Abschnitt 5.4.2.1) auch andere polyhalogenierte Anhydride getestet (Abschnitt 5.4.2.2). Zudem wurde die Reaktion mit Essigsäureanhydrid (Ac₂O) getestet, welche unter den optimierten Bedingungen nicht mit **21** reagiert, sodass die Acetylierung in einem separaten Reaktionsschritt erfolgen muss (Abschnitt 5.4.2.3).

5.4.2.1 Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid

Für die Synthese der Derivate **24** wurden die für Cu₂CO₃(OH)₂ optimierten Bedingungen verwendet. Bei der Umsetzung des Startmaterials **21a-g,i-m** zeigte sich ein starker Einfluss der Alkynyl-Gruppen auf die erhaltene Ausbeute.

Das sehr elektronenreiche 4-Methoxyphenyl-Derivat **24b** wurde in einer quantitativen Ausbeute von 96 % erhalten. Leicht elektronenreiche Produkte wie **21c,d,i** lieferten mit 79 - 86 % ebenfalls höhere Ausbeuten als das Phenylderivat **24a** mit 68 %. Hingegen leicht elektronenarme Produkte erzielen nur moderate Ausbeuten von 54 - 58 % (**24e,l,m**). Das stark elektronenarme Startmaterial **21f** sowie das Hexyl-Derivat **21g** konnten mit den optimierten Bedingungen nicht cyclisiert werden.

Ebenfalls senkten sterisch anspruchsvolle Gruppen die Ausbeute. Während **24b** in 96 % erhalten wurde, sank die Ausbeute für **24k** durch die zusätzliche Methylgruppe in *ortho*-Stellung auf 84 % (Schema 37, Tabelle 17). Für **24d** wurde die dreidimensionale Struktur zudem durch Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht, welche das planare Stammsystem mit den aus der Ebene gedrehten Aryl- und Acyl-Rest zeigt (Abbildung 17).

Abbildung 17. ORTEP für **24d**.

Schema 37. Synthese von **24a-g,i-m**. *i*: **21a-g,i-m** (1,0 Äq.), TFAA (15,0 Äq.), Cu₂CO₃(OH)₂ (0,5 Äq.), K₂CO₃ (2,5 Äq.), C₆H₄Cl₂, 170 °C, 1 h.

Tabelle 17. Synthese von **24a-g,i-m**.

	Produkt	Ausbeute ^{a)}		Produkt	Ausbeute ^{a)}
24a		68 %	24b		96 %
24c		84 %	24d		79 %

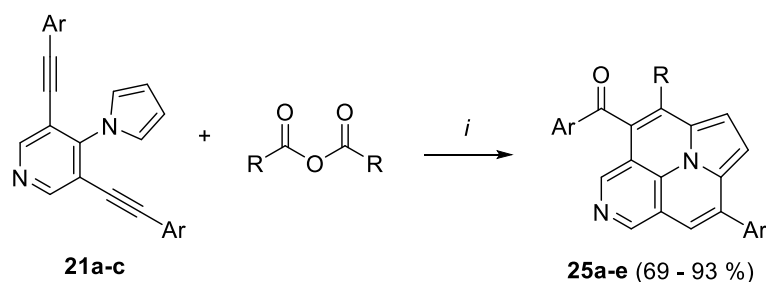
24e		58 %	24f		0 % (0 %) ^{b)}
24g		0 % (0 %) ^{b)}	24i		86 %
24j		63 %	24k		84 %
24l		57 %	24m		54 %

a) isolierte Ausbeute b) Reaktion mit Ag_2CO_3 anstelle von $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

5.4.2.2 Reaktion mit anderen polyhalogenierten Anhydriden

Nach der Reaktion mit TFAA wurden die optimierten Bedingungen auch für andere polyhalogenierte Anhydride getestet. Die Umsetzung von **21a-c** mit Difluoressigsäureanhydrid sowie Chlordifluoressigsäureanhydrid lieferte **25a-c,e** (69 – 93 %) in ähnlichen Ausbeuten wie bei der Umsetzung mit TFAA (**24a-c**, 68 – 96 %). Das sperrige Heptafluorbuttersäureanhydrid lieferte hingegen geringere Ausbeuten (**25d**, 71 %) verglichen mit TFAA (**24b**, 96 %).

Elektronenreichere Anhydride wie Trichloressigsäureanhydrid oder Ac_2O konnten nicht verwendet werden. Trichloressigsäureanhydrid setzte das Startmaterial innerhalb einer Stunde komplett um, bildete jedoch ein Produktgemisch in dem weder acetyliertes Intermediat noch cyclisiertes Produkt gefunden wurde. In Ac_2O hingegen war **21** stabil, wurde jedoch auch nach mehreren Stunden nicht acetyliert (Schema 38, Tabelle 18).



Schema 38. Synthese von **25a-e**. *i*: **21a-c** (1,0 Äq.), Anhydrid (15,0 Äq.), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (0,5 Äq.), K_2CO_3 (2,5 Äq.), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 170 °C, 1 h.

Tabelle 18. Synthese von **25a-e**.

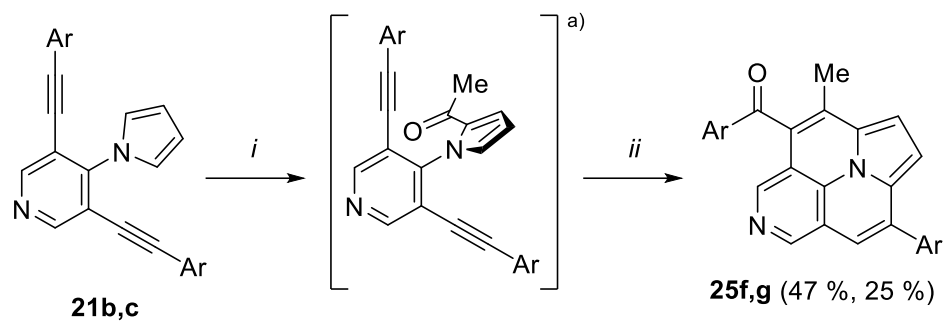
Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
25a		69 %	25b		77 %
25c		73 %	25d		71 %
25e		93 %	a) isolierte Ausbeute		

5.4.2.3 Acetylierung mit Essigsäureanhydrid

Um auch nicht halogenierte Anhydride verwenden zu können, wurde eine zweistufige Synthese getestet. Im ersten Schritt wurde **21a,b** durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Ac₂O acetyliert. Die Reaktion wurde bei 0 °C durchgeführt und die sehr starke Lewis Säure BF₃ war nötig, um das Anhydrid zu aktivieren. Die Ausbeute der Friedel-Crafts-Acylierung war moderat. Zudem wurde der Pyrrolring nicht nur in 2-Position, sondern auch in 3-Position acetyliert, wodurch sich ein nicht trennbares Gemisch aus Regioisomeren bildete.

Im zweiten Schritt wurde die zweifache Cycloisomerisierung des isolierten Regioisomergemisches durchgeführt. Mit den in Abschnitt 5.4.1.2 optimierten Bedingungen konnten die Intermediate jedoch nicht cyclisiert werden. Es wurden daher reaktivere Bedingungen verwendet: Die Umsetzung der acetylierten Intermediate mit pTSA und Ag₂CO₃ lieferte schließlich die Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridine **25f,g** (Schema 39, Tabelle 19).

Die Ergebnisse zeigen, dass auch Produkte mit elektronenreichen Alkylgruppen zugänglich sind. Jedoch ist die Gesamtausbeute von 25 – 47 % gering, was vorwiegend an Problemen bei der Acetylierung liegt. Die sehr starken Lewis Säuren, die für die Friedel-Crafts-Acylierung nötig sind, zersetzen das Startmaterial schnell und können zudem zu einer ungewollten Acylierung des Pyrrolrings in 3-Position führen.



Schema 39. Synthese von **25f,g**. *i*: **21b,c** (1 Äq.), AcO₂ (1 Äq.), BF₃·OEt₂ (2 Äq.), DCM, 0 → 20 °C, 1 h. *ii*: pTSA (30 Äq.), Ag₂CO₃ (0,5 Äq.), K₂CO₃ (2,5 Äq.), C₆H₄Cl₂, 170 °C, 1 h. ^{a)} nicht trennbares Isomergemisch.

Tabelle 19. Synthese von **25f,g**.

Produkt		Ausbeute ^{a)}	Produkt		Ausbeute ^{a)}
25f		47 %	25g		25 %

^{a)} isolierte Ausbeute nach zwei Schritten

6. UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen

Während der Arbeit mit den Pyrrolo[1,2-*a*]naphthyridinen **14** und **17** sowie den Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen **22**, **24** und **25** zeigte sich eine deutliche Fluoreszenz bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht.

Besonders die Derivate **17** zeigten schon im Sonnenlicht eine deutliche, gelbe Fluoreszenz. Es wurden daher die UV-Vis- und Fluoreszenzeigenschaften für jeweils ausgewählte Beispiele untersucht.

6.1 Einleitung

6.1.1 UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von Molekülen mit Elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich untersucht. Die Absorption der Lichtenergie führt zur Anregung eines Außenelektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand.

6.1.1.1 HOMO-LUMO-Lücke

Die Molekülorbitaltheorie beschreibt dies durch den Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital. Die Wellenlänge des absorbierten Lichts lässt somit Aussagen über die Energiedifferenz zwischen HOMO's und LUMO's zu. Besonders gut absorbieren Moleküle mit einem polykonjugierten Doppelbindungssystem sichtbares Licht. Der Grund ist, dass die Linearkombination der 2p_z-Atomorbitale einen Satz bindender und antibindender Molekülorbitale erzeugt, deren Energiedifferenz sinkt, je mehr 2p_z-Atomorbitale das konjugierte π -System enthält.^[93]

6.1.1.2 Extinktionskoeffizient

Ein Maß dafür, wie viel Licht von einer Lösung aufgenommen wird, ist die optische Dichte, auch Extinktion E genannt. Der durch das Lambert-Beer'sche Gesetz definierte molare, dekadische Extinktionskoeffizient ε ergibt sich aus der Formel:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}, \quad E = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right)$$

Wobei I_0 die Intensität des eingestrahlten Lichts, I_1 die Intensität des transmittierten Lichts, c die Stoffmengenkonzentration der Lösung und d die Schichtdicke der Küvette ist.^[94]

6.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Nach Absorption des eingestrahlten Lichts verbleibt das Elektron nur wenige Nanosekunden im angeregten Zustand. Fällt es anschließend zurück in den Grundzustand, wird die Energie als Licht emittiert und man spricht von Fluoreszenz.

6.1.2.1 Stokes Verschiebung

Das emittierte Licht der Fluoreszenz ist gegenüber dem eingestrahlten Licht meist zu höheren Wellenlängen verschoben. Dieser Energieverlust wird als Stokes Verschiebung bezeichnet und erklärt sich durch zwei Tatsachen:

- Die elektronischen Energieniveaus (HOMO, LUMO) besitzen eine Feinaufspaltung in verschiedene Vibrationslevel.
- Die Relaxation von besetzten Vibrationslevel in den Schwingungs-Grundzustand erfolgt sehr schnell unter Emission von Wärmeenergie.

Die Absorption regt das Elektron vom Grundzustand des HOMO in ein beliebiges Vibrationslevel des LUMO an. Die Elektronen fallen durch Abgabe von Wärme- und Schwingungsenergie in den Grundzustand des LUMO zurück. Anschließend fallen sie durch Fluoreszenz auf ein beliebiges Vibrationslevel des HOMO zurück. Durch Relaxation fallen sie schlussendlich in den Schwingungs-Grundzustand des HOMO. Der Energieverlust durch Wärmeabstrahlung erklärt die geringere Wellenlänge des emittierten Lichts (Abbildung 18).^[95]

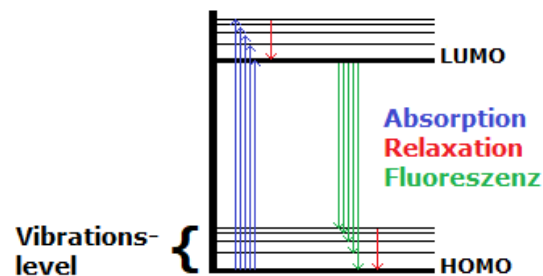


Abbildung 18. Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Erklärung der Stokes Verschiebung.

6.1.2.2 Quantenausbeute

Die Fluoreszenz-Quantenausbeute gibt das Verhältnis der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen an. Durch Störprozesse wie Vibration (Wärmeabstrahlung) oder intermolekulare Wechselwirkungen ist die Quantenausbeute normalerweise kleiner als Eins. Auch die Bildung von nicht fluoreszierenden Komplexen oder Excimeren ist möglich. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute direkt zu messen ist nur schwer möglich, da man die exakte Zahl der eingestrahlten und emittierten Lichtquanten kennen müsste. Um dieses Problem zu lösen, misst man einen Fluoreszenzstandard, dessen Quantenausbeute bekannt ist und vergleicht die Intensität der Fluoreszenz zwischen Standard und zu messender Probe. Ohne sie im Detail herleiten zu wollen, ergibt sich folgende Formel:

$$\Phi_{Pr.} = \frac{\int_{\lambda_n}^{\lambda_0} I_{Pr.} * E_{St.} * n_{LM,Pr.}^2}{\int_{\lambda_n}^{\lambda_0} I_{St.} * E_{Pr.} * n_{LM,St.}^2} * \Phi_{St.}$$

Pr Probe
St Standard
LM Lösungsmittel

Da die Intensität I ein kontinuierliches Spektrum darstellt, wird sie über den Wellenlängenbereich $\lambda_0 - \lambda_n$ integriert. Die Extinktion E und der Brechungsindex n müssen berücksichtigt werden, um deren Einfluss auf die vom Detektor gemessene Intensität zu korrigieren.^[96]

6.2 Pyrrolo[1,2-a]naphthyridine (14g, 17d,f,h)

6.2.1 UV-Vis Messung

Für die UV-Vis Messung bei bekannter Konzentration (10^{-5} mol/l) und bekannter Schichtdicke (1 cm) kann zunächst der molare, dekadische Extinktionskoeffizient der Derivate berechnet werden.

$$\varepsilon_{380nm} = \frac{E_{380nm}}{c * d}$$

Aus den UV-Vis-Spektren lassen sich auch direkt die Absorptionsmaxima (λ_{abs}) ablesen. Während **14g** ein Absorptionsmaximum bei 367 nm besitzt, liegen die Maxima der Derivate **17d,f,h** bei 381 – 388 nm. Die bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge zwischen den Derivaten **14** und **17** ist auf das unterschiedliche Stammsystem zurückzuführen. Hingegen **17d,f,h** haben das gleiche Stammsystem und besitzen daher eine ähnliche Absorptionswellenlänge. Die unterschiedlichen Aryl-Gruppen stehen nicht mit dem Stammsystem in Konjugation und haben nur geringen Einfluss auf die Absorptionswellenlängen (Abbildung 19, Tabelle 20).

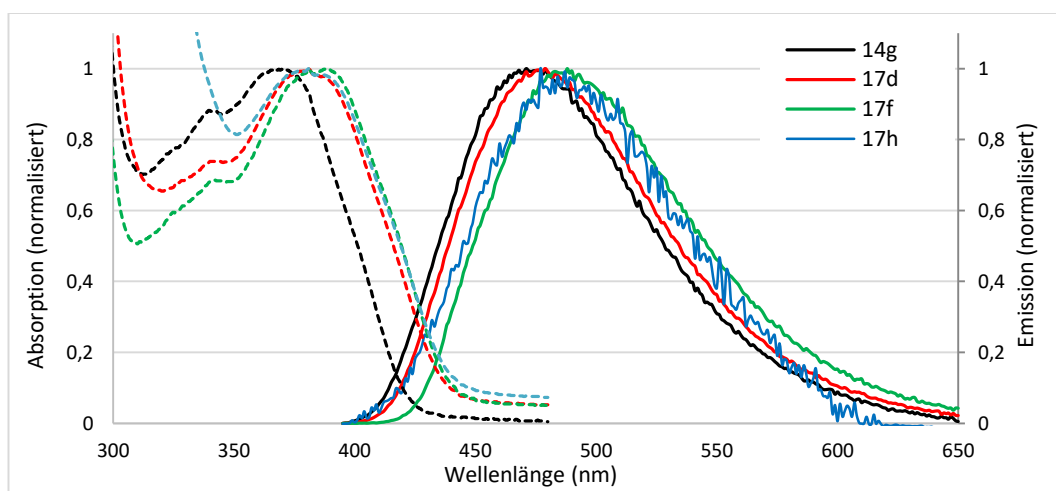
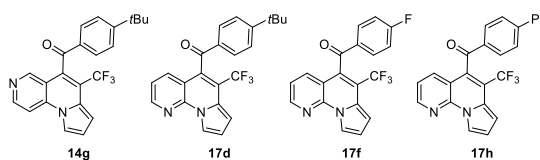


Abbildung 19. Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren für **14g**, **17d,f,h**.

6.2.2 Fluoreszenzmessung

Aus der Spektren der anschließenden Fluoreszenzmessung können die Fluoreszenzmaxima λ_{em} abgelesen werden. Die Maxima liegen im Bereich von 471 – 488 nm, was hellblauem Licht entspricht. Die abgegebene Fluoreszenzstrahlung hatte damit eine 20 % geringere Energie als das eingestrahlte Licht. Die Differenz zwischen λ_{em} und λ_{abs} , umgerechnet in Wellenzahlen, ergibt die Stokes Verschiebung. Sie liegt für alle gemessenen Verbindungen im Bereich von 5281 – 6017 cm^{-1} (Abbildung 19).

Schlussendlich kann die Quantenausbeute Φ berechnet werden. Hierzu muss die Intensität I der Fluoreszenz über den gesamten Wellenlängenbereich integriert werden. Die optische Dichte E der Proben und des Perylen-Standards wurden im Vorfeld der Messung auf ca. 0,105 eingestellt und sind bekannt. Die Brechungsindizes der Lösungsmittel sowie die Quantenausbeute des Perylen-Standards können der Literatur entnommen werden (Tabelle 20).

$$\Phi_{Pr.} = \frac{\int_{\lambda_n}^{\lambda_0} I_{Pr.} * E_{St.} * n_{LM,Pr.}^2}{\int_{\lambda_n}^{\lambda_0} I_{St.} * E_{Pr.} * n_{LM,St.}^2} * \Phi_{St.}$$

Die Verbindung **14g** erzielte eine Quantenausbeute von 16,7 %. Die identisch substituierte Verbindung **17d** erreichte eine deutlich höhere Quantenausbeute von 32,5 %.

Den großen Einfluss der Aryl-Gruppen auf die Quantenausbeute zeigt ein Vergleich der Derivate **17d,f,h**. Die elektronenreiche *tert*-Butyl-Gruppe von **17d** erreichte mit 32,5 % eine deutlich höhere Quantenausbeute als das Fluor-substituierte Derivate **17f** (18,4 %). **17h** hingegen fluoreszierte nur sehr schwach mit einer Quantenausbeute von 1 %. Die errechneten Quantenausbeuten werden durch das nicht-normalisierte Fluoreszenzspektrum gut veranschaulicht (Abbildung 20).

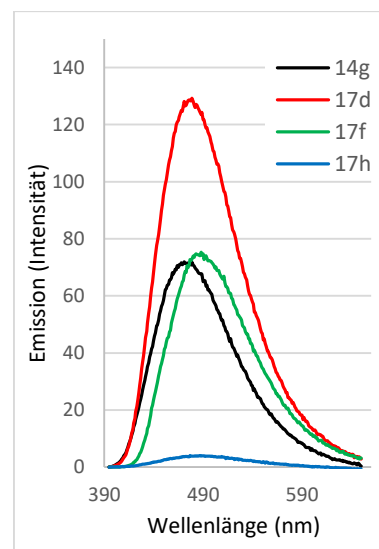


Abbildung 20. Nicht normalisiertes Fluoreszenzspektrum für **14g**, **17d,f,h**.

Tabelle 20. Absorptions- und Emissionsmessung für **14g**, **17d,f,h** und Perylen.

UV-Vis Messung (10 ⁻⁵ mol/L)		14g	17d	17f	17h	Perylen
	Lösungsmittel	DCM	DCM	DCM	DCM	Cyclohexan
	ϵ_{380nm} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	4300	7010	4900	7340	-
Fluoreszenzmessung	λ_{abs} [nm]	367	381	388	381	-
	E	0,1085	0,1011	0,1051	0,1009	0,1038
	λ_{em} [nm]	471	478	488	477	-
	Stokes Verschiebung [cm ⁻¹]	6017	5326	5281	5282	-
	$\int_{\lambda_n}^{\lambda_o} I$ [Flächeneinheiten]	7620,5	13309,8	7842,25	405,3	39384,9
	n_{380nm}	1,4395 ^[97]	1,4395 ^[97]	1,4395 ^[97]	1,4395 ^[97]	1,4420 ^[98]
	ϕ [%]	16,7	32,5	18,4	1,0	94,0 ^[99]

6.3 Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridine (**22a**, **24a,b,e**, **25d,f**)

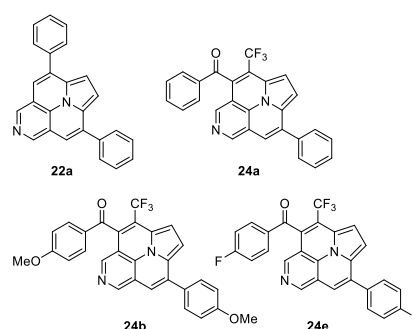
6.3.1 UV-Vis Messung

Als nächstes wurden die UV-Vis-Spektren der Indolizino-Naphthyridine gemessen. Alle Derivate haben ihr Maximum in einem engen Bereich zwischen 386 und 391 nm, was violetterem Licht entspricht. Da die Absorption durch das Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin Stammsystem erfolgt, welches für alle Verbindungen identisch ist, waren ähnliche Absorptionsmaxima zu erwarten. Da die Konzentration der Proben (10⁻⁵ mol/l) sowie die Schichtdicke (1 cm) bekannt sind, konnte ebenfalls der molare, dekadische Extinktionskoeffizient errechnet werden (Abbildung 21, Abbildung 22, Tabelle 21).

6.3.2 Fluoreszenzmessung

Die Spektren der anschließenden Fluoreszenzmessung zeigen die Fluoreszenzmaxima λ_{em} . Für die Derivate **24a,b,e**, welche sich lediglich in den Aryl-Gruppen unterscheiden, gibt es jeweils ein Maximum, das zwischen 600 – 605 nm liegt. Das symmetrisch substituierte **22a** zeigt eine deutlich andere Fluoreszenz mit zwei Maxima und einer Schulter.

Das höchste Maximum ist verglichen mit **24a,b,e** stark blauverschoben und liegt bei 574 nm. Die Stokes Verschiebung für **24a,b,e** liegt bei ca. 9000 cm⁻¹. Die Fluoreszenzstrahlung hat somit eine um ca. 35 % geringere Energie als das mit 390 nm absorbierte Licht. Das symmetrische Molekül **22a** hat eine kleinere Stokes Verschiebung von 6196 cm⁻¹. Hier ist



die Fluoreszenzstrahlung gegenüber dem eingestrahlt Licht um 24 % energieärmer. Der Unterschied zwischen **22** und **24** ist durch die Symmetrie zu erklären: Das spiegelsymmetrische Molekül **22a** besitzt weniger Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade als die unsymmetrischen Derivate **24a,b,e**. Somit ist die Vibrationsfeinaufspaltung der Energieniveaus geringer und es wird weniger Energie in Form von Wärme abgegeben (Abbildung 21, Tabelle 21).

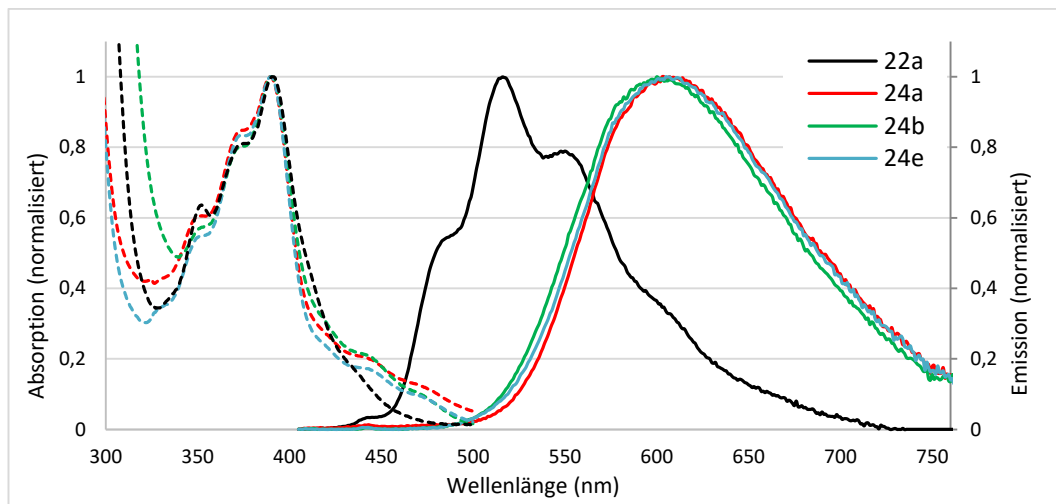


Abbildung 21. Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren für **22a**, **24a,b,e**.

Die Emissionsspektren der Derivate **24b**, **25d,f** zeigen den Einfluss der verschiedenen Alkyl-Gruppen. Während das methylierte Derivat **25f** bei 574 nm fluoresziert, besitzen die perfluormethylierten Derivate **24b**, **25d** eine um ca. 30 nm bathochrom verschobene Fluoreszenz bei 600 – 603 nm. Die Stokes Verschiebung beträgt ca. 9000 cm^{-1} für **24b**, **25d** und 8485 cm^{-1} für **25f** (Abbildung 22, Tabelle 21).

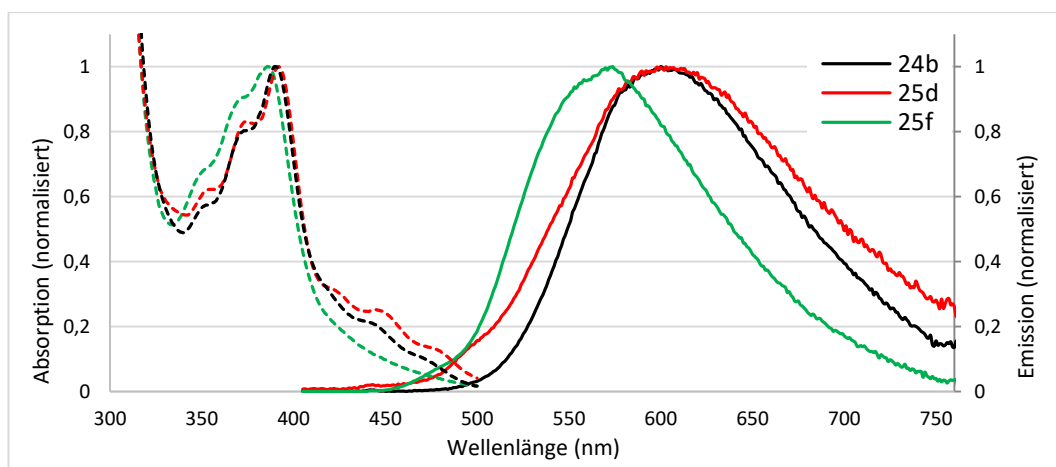
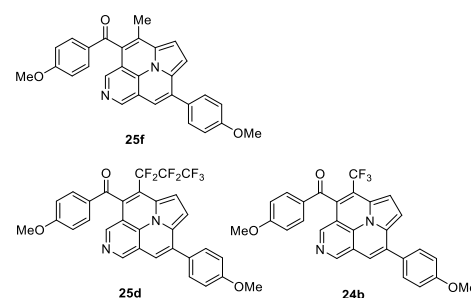


Abbildung 22. Normalisierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren für **24b**, **25d,f**.

6.3.3 Quantenausbeute

Zuletzt wurde für alle Derivate die Quantenausbeute Φ errechnet. Für das symmetrische Derivat **22a** wurde eine Quantenausbeute von 6,5 % erhalten. Die unsymmetrischen, mit CF₃ substituierten Derivate **24a,b,e** lieferten etwas höhere Quantenausbeuten von 7,0 – 8,4 %. Eine direkte Beziehung zwischen Quantenausbeute und den Aryl-Gruppen ist für **24a,b,e** nicht zu erkennen.

Die mit einer C₃F₇-Gruppe substituierte Verbindung **23d** lieferte die schlechteste Quantenausbeute mit 5,7 %. Die methylierte Verbindung **25f** hingegen erreichte die beste Quantenausbeute mit 10,4 %. Die Derivate **25f** (Me: 10,4 %), **24b** (CF₃: 8,0 %) und **25d** (C₃F₇: 5,7 %) deuten damit auf eine sinkende Quantenausbeute mit steigender Elektronegativität des Alkyl-Substituenten hin (Tabelle 21).

Tabelle 21. Absorptions- und Fluoreszenzdaten für **22a**, **24a,b,e**, **25d,f** und Perylen.

		22a	24a	24b	24e	25d	25f	Perylen
UV-Vis Messung (10 ⁻⁵ mol/L)	Lösungsmittel	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM	Cyclohexan
	ϵ_{390nm} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	8830	14030	11060	9580	11970	11820	-
	$\lambda_{abs,1}$ [nm]	352 ^{a)}	351	352 ^{a)}	352 ^{a)}	355	-	-
	$\lambda_{abs,2}$ [nm]	375 ^{a)}	375 ^{a)}	375 ^{a)}	375	374	373 ^{a)}	-
	$\lambda_{abs,3}$ [nm]	391	390	390	390	392	386	-
Fluoreszenzmessung	E	0,1019	0,0950	0,0987	0,1049	0,0984	0,0958	0,1070
	$\lambda_{em,1}$ [nm]	516	604	600	605	603	574	-
	$\lambda_{em,2}$ [nm]	550	-	-	-	-	-	-
	Stokes Verschiebung [cm ⁻¹]	6196	9085	8974	9112	8927	8485	-
	IT_{390nm}	1,4379 ^[97]	1,4379 ^[97]	1,4379 ^[97]	1,4379 ^[97]	1,4379 ^[97]	1,4379 ^[97]	1,4405 ^[98]
	$\int_{\lambda_n}^{\lambda_o} I$ [Flächeneinheiten]	2988,0	3630,3	3597,4	3338,1	2559,0	4514,1	45546,2
	ϕ [%]	6,5	8,4	8,0	7,0	5,7	10,4	94,0 ^[99]

^{a)} Schulter

6.4 Vergleich zwischen Pyrrolo- und Indolizino-Naphthyridin

Zuletzt soll ein kurzer Vergleich zwischen den Pyrrolo[1,2-a]naphthyridinen und Indolizino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen gezogen werden.

Die Absorptionswellenlänge liegt für alle Derivate in dem Bereich von schwachem UV- bis sichtbarem, violetten Licht. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist somit für beide Stammsysteme ähnliche und wird jeweils kaum durch die Aryl- und Acyl-Substituenten beeinflusst.

Die Emission hingegen unterscheidet sich merklich für beide Verbindungsklassen. Die Pyrrolo-Naphthyridine **14** und **17** fluoreszieren bei 471 – 488 nm, also im Bereich des blauen Lichts. Hingegen die Indolizino-Naphthyridine **22**, **24** und **25** zeigen ein Fluores-

zenzmaximum bei 550 – 605 nm, im Bereich des gelben Lichts. Obwohl die Absorptionswellenlänge für alle Derivate ähnlich ist, emittieren die Indolizino-Naphthyridine also Licht mit einer geringeren Energie.

Dies zeigt sich auch in der Stokes Verschiebung, die mit Ausnahme des spiegelsymmetrischen Derivats **22a** (6196 cm^{-1}) für die Indolizino-Naphthyridine ($8485 - 9112\text{ cm}^{-1}$) deutlich größer ist als die der Pyrrolo-Naphthyridine ($5282 - 6017\text{ cm}^{-1}$). Dieser Effekt ist leicht zu erklären, da die Indolizino-Naphthyridine **24** und **25** mehr Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade besitzen als die Pyrrolo-Naphthyridine **14** und **17**. Mehr Schwingungsfreiheitsgrade führen zu einer stärkeren Vibrationsfeinaufspaltung der Energieniveaus, wodurch auch mehr Energie in Form von Wärmeabstrahlung abgegeben werden kann.

Die Quantenausbeute ist ebenfalls stark vom Stammsystem abhängig. Für die Derivate **22**, **24** und **25** konnte eine Quantenausbeute von maximal 10,4 % erreicht werden. Die Quantenausbeute wird für diese Verbindungen kaum durch die Aryl- und Acyl-Substituenten beeinflusst. Die Pyrrolo-Naphthyridine **17** erzielten hingegen eine Quantenausbeute von bis zu 32,5 %. Hier hängt die Quantenausbeute stark von den Aryl- und Acyl-Substituenten ab und liegt für die drei gemessenen Derivate in einem Bereich von 1,0 – 32,5 % (Tabelle 22).

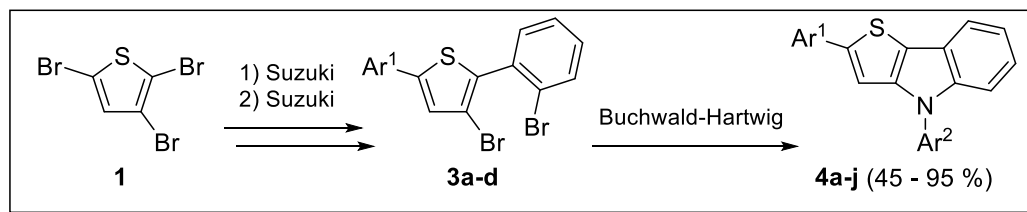
Insgesamt geben die durchgeführten Messungen einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten Fluoreszenzeigenschaften durch Wahl des Stammsystems und Substitutionsmusters gezielt zu beeinflussen.

Tabelle 22. Vergleich der optischen Eigenschaften von Pyrrolo- und Indolizino-Naphthyridinen.

	14g, 17d,f,h	22a, 24a,b,e, 25d,f
λ_{abs} [nm]	367 – 388	386 – 391
λ_{em} [nm]	471 – 488	550 – 605
Stokes Verschiebung [cm^{-1}]	5282 – 6017	6196 – 9112
ϕ [%]	1,0 – 32,5	6,5 – 10,4

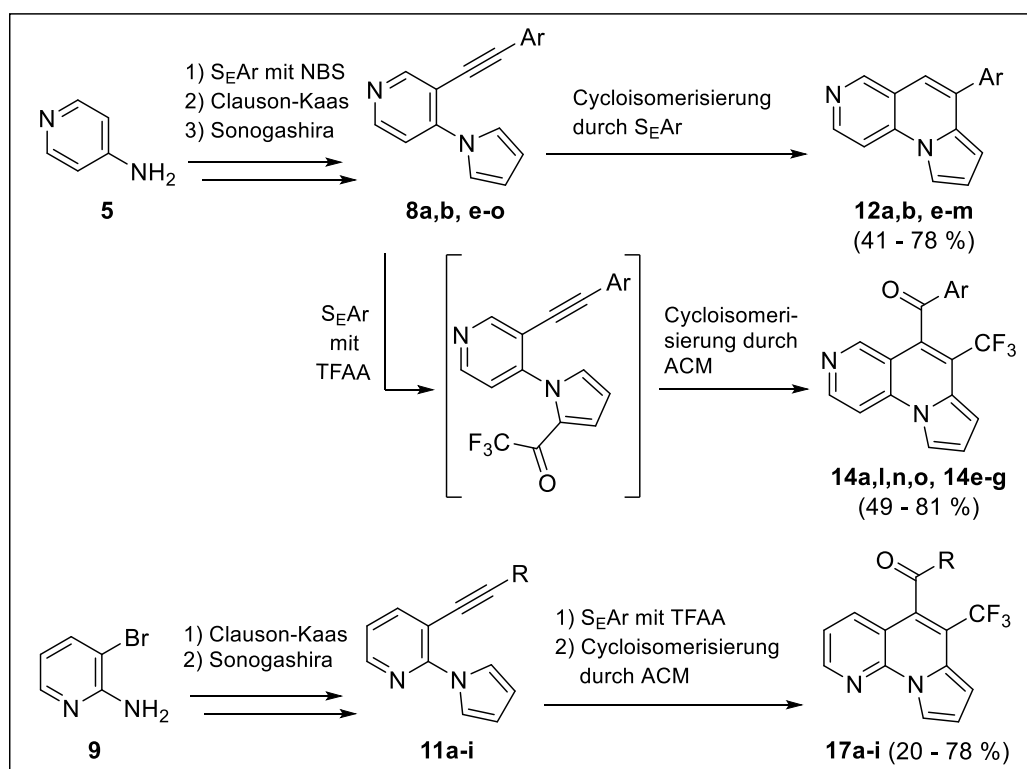
7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Palladiumkatalyse und Cycloisomerisierung genutzt um aus einfachen, leicht zugänglichen Building-Blocks polycyclische, aromatische Stickstoff-Heterocyclen herzustellen.



Schema 40. Kapitel 3: „Thieno[3,2-*b*]indol Derivate“.

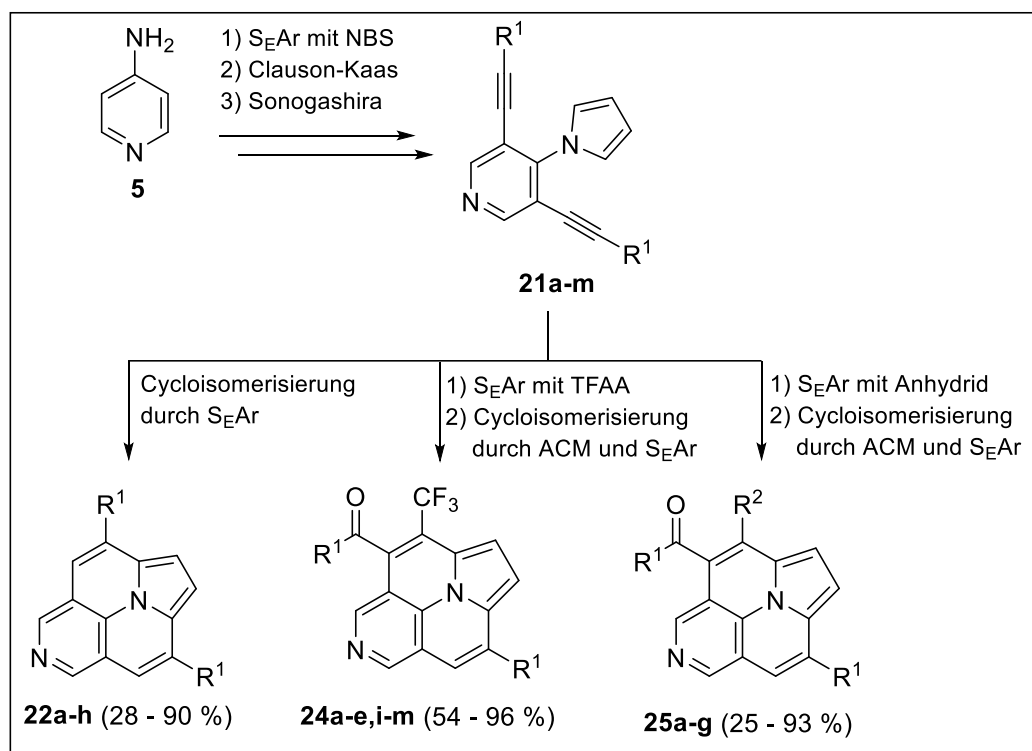
Dabei wurden in Kapitel 3 Thieno[3,2-*b*]indole ausgehend von 2,3,5-Tribromthiophen durch zwei Suzuki Reaktionen gefolgt von einer doppelten Buchwald-Hartwig Reaktion hergestellt. Neben acht bisher unbekannten Zwischenprodukten wurden zehn verschiedene Thieno[3,2-*b*]indole in 45 – 95 % Ausbeute erhalten.



Schema 41. Kapitel 4: „Pyrrolo[1,2-*a*]naphthyridin Derivate“.

In Kapitel 4 wurde die Synthese verschiedener Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridine (Abschnitt 4.3 und 4.4) sowie Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine (Abschnitt 4.5) ausgehend von 4-Aminopyridin und 2-Amino-3-brompyridin untersucht. Durch Sonogashira Reaktion und Acetylierungsreaktionen wurden 21 unbekannte Zwischenprodukte hergestellt und isoliert.

Die Cycloisomerisierung durch S_EAr lieferte zehn verschiedene Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin Derivate in 41 – 81 % Ausbeute. Darüber hinaus wurden durch Ringschluss ACM sieben verschiedene Pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridine in 49 – 81 % Ausbeute sowie neun verschiedene Pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine in 20 – 78 % Ausbeute erhalten.



Schema 42. Kapitel 5: „Indolizino[6,5,4,3-*ij*][1,6]naphthyridin Derivate“.

Das 5. Kapitel beschäftigte sich mit der Synthese von Indolizino[6,5,4,3-*ij*][1,6]naphthyridinen ausgehend von 4-Aminopyridin. Hier wurden 13 bisher unbekannte Zwischenprodukte mittels Sonogashira Reaktion und Acetylierung hergestellt und isoliert.

Die Cycloisomerisierung durch S_EAr lieferte acht verschiedene Indolizino[6,5,4,3-*ij*][1,6]naphthyridine in 28 – 90 % Ausbeute. Zudem wurden durch Ringschluss ACM 17 verschiedene Indolizino[6,5,4,3-*ij*][1,6]naphthyridine in 41 – 96 % Ausbeute hergestellt.

Der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die Ausbeute wurde jeweils gründlich untersucht und die Reaktionsbedingungen optimiert. Alle neuen, bisher unbekannten Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit analytisch komplett charakterisiert.

Einige der hergestellten Produkte fluoreszieren zudem im Bereich des sichtbaren Lichts und wurden zusätzlich auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht.

Dabei zeigten die gemessenen Pyrrolo[1,2-*a*]naphthyridine eine Fluoreszenz im Bereich des hellblauen Lichts (ca. 475 nm) mit Quantenausbeuten bis zu 32,5 %. Während die Indolizino[6,5,4,3-*ija*]naphthyridine Fluoreszenzmaxima im Bereich des grünen bis orange-farbenen Lichts besitzen (516 – 605 nm) und Quantenausbeuten bis zu 10,4 % lieferten.

8. Experimenteller Teil

8.1 Material und Methoden

Alle Chemikalien wurden aus kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Für die Reaktionen wurden, wenn nicht anders gekennzeichnet, über Molekularsieben getrocknete Lösungsmittel verwendet.

Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel (Silica 60; 0,043 – 0,06 mm oder feiner) verwendet. Die Laufmittel Heptan und Ethylacetat wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt. Für die Dünnschichtchromatographie wurde Merck DC-Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 oder 366 nm.

Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker AVANCE 250 MHz, 300 MHz oder 500 MHz Gerät gemessen. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und, wenn möglich, anhand des deuterierten Lösungsmittels korrigiert: CDCl₃ (¹H = 7,26; ¹³C = 77,16), (CD₃)₂SO (¹H = 2,50; ¹³C = 39,52), C₆D₆ (¹H = 7,16; ¹³C = 128,06). Die Signalcharakterisierung erfolgte durch: s = Singulett, d = Duplett, dd = doppeltes Duplett, ddd = verdoppeltes doppel-Duplett, t = Triplet, pt = Pseudotriplett, dt = doppeltes Triplet, q = Quartett, dq = doppeltes Quartett, tq = dreifaches Quartett, m = Multiplett.

GC-MS-Analysen wurden mit einem Agilent HP-6890/5973 oder Agilent 7890/5977 gemessen, wobei die Ionisierung durch Elektronenstoßionisation (EI) bei 70 eV erfolgte. Für die HRMS Messungen wurde ein Agilent 1200/6210 oder Thermo Electron MAT 95-XP verwendet, ionisiert wurde mittels ESI oder EI.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Micro-Hot-Stage GalenTM III von Cambridge Instruments verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha FT-IR- oder Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mittels ATR gemessen. Für die UV-Vis-Messungen wurde ein Perkin-Elmer Lambda 2 UV-Spektrometer verwendet (1 cm Küvette). Für die Fluoreszenzmessungen wurde ein Fluoromax-4-Spectrofluorometer verwendet (1 cm Küvette).

Zur Bestimmung der Röntgenkristallstrukturanalysen wurde ein Bruker-Nonius Apex X8 oder Bruker Apex Kappa II CCD-Diffraktometer verwendet. Die Raumgruppenbestimmung erfolgte über das Programm XPREP und wurde mittels SHELX-97 gelöst.

8.2 Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse

5-[*tert*-Butylbenzoyl]-6-[trifluormethyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin **14g**:

Tabelle 23. X-Ray Daten für **14g**.

Formel	C ₂₃ H ₁₉ F ₃ N ₂ O
Formelmasse	396,40 g/mol
Farbe	gelb
Cryst. System	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	7,6196 (6)
b [Å]	8,6904 (5)
c [Å]	14,4996 (10)
α [°]	90
β [°]	96,838 (4)
γ [°]	90
V [Å ³]	953,30 (11)
Z	2
ρ _{berechnet} [g/cm ⁻³]	1,381
μ [mm ⁻¹]	0,105
λ _{MoKα} [Å]	0,71073
T [K]	123
F(000)	412,0

5-[*tert*-Butylbenzoyl]-6-[trifluormethyl]-pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridin **17d**:

Tabelle 24. X-Ray Daten für **17d**.

Formel	C ₂₃ H ₁₉ F ₃ N ₂ O
Formelmasse	396,40 g/mol
Farbe	gelb
Cryst. System	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	14,0150 (11)
b [Å]	11,7552 (9)
c [Å]	11,6078
α [°]	90

β [°]	90,382 (3)
γ [°]	90
V [Å ³]	1912,3 (3)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ⁻³]	1,377
μ [mm ⁻¹]	0,105
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0,71073
T [K]	123
$F(000)$	824,0

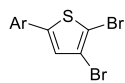
4-[4-(methylbenzoyl)]-5-[trifluormethyl]-8-[4-(methylphenyl)]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin **24d**:

Tabelle 25. X-Ray Daten für **24d**.

Formel	C ₂₉ H ₁₉ F ₃ N ₂ O
Formelmasse	468,46 g/mol
Farbe	gelb
Cryst. System	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	14,7994 (12)
b [Å]	5,7729 (5)
c [Å]	26,555 (2)
α [°]	90
β [°]	103,105 (4)
γ [°]	90
V [Å ³]	2209,6 (3)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g/cm ⁻³]	1,408
μ [mm ⁻¹]	0,103
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0,71073
T [K]	123
$F(000)$	968,0

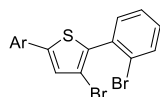
8.3 Synthesevorschriften

2-Aryl-4,5-Dibromthiophen (2a-d): 2,3,5-Tribromthiophen **1** (1,00 Äq.), die Arylboronsäure (1,10 Äq.) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0,05 Äq.) wurden unter Argon-Gegenstrom in einer Mischung aus 1,4-Dioxan und Toluol (1:1; 10 ml / mmol **1**) gelöst.



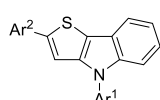
Daraufhin wurde eine wässrige K_2CO_3 -Lösung (2M; 4 ml / mmol **1**) hinzugegeben und die Reaktion 8 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten DCM-Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (pures Heptan) konnten **2a-d** als Reinstoff erhalten werden.

2-Aryl-4-Brom-5-(2-Bromphenyl)thiophen (3a-d): **2a-d** (1,00 Äq.), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0,15 Äq.)



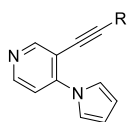
und die 2-Bromphenylboronsäure (1,10 Äq.) wurden unter Argon-Gegenstrom in einer Mischung aus 1,4-Dioxan und Toluol (1:1; 1 ml / mmol **2**) gelöst. Daraufhin wurde eine wässrige K_2CO_3 -Lösung (2M; 0,4 ml / mmol **2**) hinzugegeben und die Reaktion 12 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten DCM-Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (pures Heptan) konnten **3a-d** als Reinstoff erhalten werden.

4-[Arly¹]-2-[aryl²]-4H-thieno[3,2-b]indol (4a-j): **3a-d** (1,00 Äq.), das Amin (1,50 Äq.),



Pd_2dba_3 (0,05 Äq.), SPhos (0,15 Äq.) und NaOtBu (2,40 Äq.) wurden in einen ausgeheizten, wasserfreien Schlenk-Kolben gegeben. Der Kolben wurde drei Mal evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend wurde Toluol (13 ml / mmol **3**) hinzugegeben und die Mischung 14 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **4a-j** durch säulenchromatographischer Trennung erhalten.

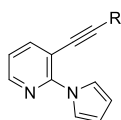
3-Alkynyl-4-pyrrolopyridin (8a-o): In einem Druckrohr wurde **7** (1,00 Äq.), $\text{Pd(MeCN)}_2\text{Cl}_2$ (0,05 Äq.), XPhos (0,10 Äq.), CuI (0,05 Äq.) und das Alkin (1,50 Äq.) unter



Argon-Gegenstrom in 1,4-Dioxan gelöst (3 ml / mmol **7**). Nach Zugabe von Et_3N (3,00 Äq.) wurde die Reaktion 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Ethylacetat verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und zuletzt das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung (flash, Hep:EE, 10:1 → 2:1) wurde **8a-o** als Reinstoff erhalten.

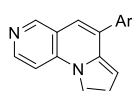
3-Alkynyl-2-pyrrolopyridin (11a-i): In einem Druckrohr wurde **10** (1,00 Äq.) unter Argon-



Gegenstrom in MeCN (5 ml / mmol **10**) gelöst. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,03 Äq.), CuI (0,02 Äq.), Et₃N (3,00 Äq.) sowie das Alkin (1,20 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde 16 Stunden bei 50 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde destilliertes Wasser zugegeben, und die Lösung drei Mal mit DCM extrahiert. Die DCM-Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Trennung (flash, Hep:EE, 10:1 → 2:1) wurde **11a-l** als Reinstoff erhalten.

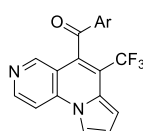
6-[Aryl]-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12a,e-m): In einem Druckrohr wurde **8** (1 Äq.)



unter Argon-Gegenstrom in Xylol (6 ml / mmol **8**) gelöst. Anschließend wurde Bi(OTf)₃ (1 Äq.) zugegeben und die Lösung 24 Stunden bei 120 °C gerührt.

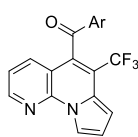
Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt und drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Das Ethylacetat wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend im Vakuum abdestilliert. Durch anschließende säulenchromatographische Trennung (flash, Hep:Aceton, 2:1 → 1:1) konnte **12a,e-m** als Reinstoff erhalten werden.

5-[Acyl]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (14a,e-f,l,n,o): In einem Druckrohr

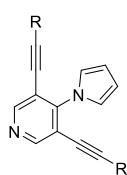


wurde **8** (1 Äq.) in Xylol (6 ml / mmol **8**) gelöst. Anschließend wurde TFAA (15 Äq.) zugegeben und die Lösung sechs Stunden bei 140 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in einen Kolben überführt und das TFAA sowie gebildetes TFA im Vakuum abdestilliert. Der in Xylol gelöste Rückstand wurde wieder in ein Druckrohr überführt und nach Zugabe von pTSA (15 Äq.) für eine Stunde bei 140 °C gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt und langsam mit verdünnter NaOH-Lösung neutralisiert. Die neutrale, wässrige Lösung wurde drei Mal mit DCM extrahiert. Die DCM-Phasen wurden vereint, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch anschließende Säulenchromatographie (Hep:EE, 1:1 → 1:2) wurde **14a,e-f,l,n,o** als Reinstoff erhalten.

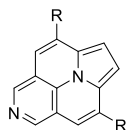
5-[Acyl]-6-[alkyl]-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17a-i): (*Methode A* für elektronenarmeDerivate und *Methode B* für elektronenreiche Derivate.) In einem Druckrohrwurde **11** (1,0 Äq.) in Xylol (6 ml / mmol **11**) gelöst. Anschließend wurdeTFAA (15,0 Äq.^A / 2,5 Äq.^B) zugegeben und die Lösung sechs Stunden bei

140 °C^A / 65 °C^B gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in einen Kolben überführt und das TFAA sowie gebildetes TFA im Vakuum abdestilliert. Der in Xylol gelöste Rückstand wurde wieder in ein Druckrohr überführt und nach Zugabe von *p*TSA (15,0 Äq.^A / 10,0 Äq.^B) für eine Stunde bei 140 °C gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt und mit verdünnter NaOH-Lösung neutralisiert. Die neutrale, wässrige Lösung wurde drei Mal mit DCM extrahiert. Die DCM-Phasen wurden vereint, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch anschließende Säulenchromatographie (Hep:EE, 1:1 → 1:2) wurde **17a-i** als Reinstoff erhalten.

3,5-Dialkynyl-4-pyrrolopyridin (21a-m): In einem Druckrohr wurde **20** (1,00 Äq.),Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,05 Äq.), CataCXium A (0,10 Äq.) sowie CuI (0,05 Äq.) inMeCN (4 ml / mmol **20**) gelöst. Danach wurde das Alkin (3,00 Äq.) und Et₃N

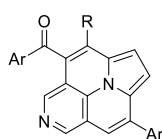
(6,00 Äq.) zugegeben und die Reaktion für 24 Stunden bei 70 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde Wasser hinzugegeben und die Mischung drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten DCM-Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Schlussendlich wurde durch Säulenchromatographie (Hep:EE, 10:1) **21a-m** in Reinform erhalten.

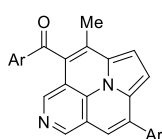
5,8-Di[aryl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen (22a-h): In einem Druckrohr wurde**21** (1 Äq.) zusammen mit *p*TSA (35 Äq.) in Xylol gelöst (12 ml / mmol **21**).

Die Reaktion wurde für 24 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen

wurde Wasser hinzugegeben und die Lösung mit verdünnter KOH-Lösung neutralisiert. Die neutrale, wässrige Lösung wurde drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten DCM-Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Schlussendlich wurde durch Säulenchromatographie (Hep:EE, 1:1) **22a-h** als Reinstoff erhalten.

4-[Acyl]-5-[alkyl]-8-[aryl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen (24a-e,i-m, 25a-e):

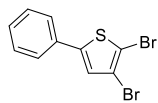
In einem Druckrohr wurde **21** (1,0 Äq.), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (0,5 Äq.) sowie K_2CO_3 (2,5 Äq.) in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (15 ml / mmol **21**) gelöst. Dann wurde für die Derivate **24** TFAA (30,0 Äq.) oder für die Derivate **25** ein anderes Anhydrid (30 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktion wurde für eine Stunde bei 170 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Toluol in einen Kolben überführt und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Anschließend wurde durch Säulenchromatographie (Hep:EE, 4:1 → 1:2) **24a-e,i-m** und **25a-e** als Reinstoff erhalten.

4-[Acyl]-5-[methyl]-8-[aryl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridinen (25f,g): Ein

ausgeheizter, wasserfreier Schlenk-Kolben wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und unter Argon-Gegenstrom mit **21** (1,0 Äq.) befüllt. Anschließend wurde DCM (8 ml / mmol **21**) und AcO_2 (1,0 Äq.) zugegeben. Danach wurde mittels Spritze $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2,0 Äq.) in DCM (8 ml / mmol **20**) langsam zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wurde mit DCM verdünnt und mit Wasser sowie NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die DCM-Phasen wurden vereint, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und durch eine kurze Kieselgel-Säule (Hep:EE, 1:1) gereinigt. Das im Vakuum getrocknete Zwischenprodukt wurde anschließend mit Ag_2CO_3 (0,5 Äq.), K_2CO_3 (2,5 Äq.), *p*TSA (30,0 Äq.) und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (30 ml / mmol Ag_2CO_3) in ein Druckrohr gegeben. Die Reaktion wurde eine Stunde bei 170 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser hinzugegeben und die Mischung mit verdünnter KOH-Lösung neutralisiert. Die neutrale, wässrige Lösung wurde drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten DCM-Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Schlussendlich wurde durch Säulenchromatographie (Hep:EE, 4:1 → 1:2) **25f,g** als Reinstoff erhalten.

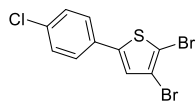
8.4 Datensätze

2,3-Dibrom-5-[phenyl]thiophen (2a): **1** (3.20 g, 10.00 mmol) und Phenylboronsäure (1.34 g, 11.00 mmol) lieferten **2a** als weißen Feststoff in 60 % Ausbeute



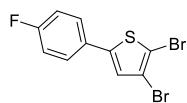
(1.91 g), Smp. 68 – 69 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.53 – 7.45 (m, 2H, CH), 7.44 – 7.32 (m, 3H, CH), 7.10 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 145.6 (C), 132.9 (C), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 114.8 (C), 110.3 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 1579 (w), 1486 (m), 1446 (m), 1320 (w), 1292 (w), 1069 (w), 997 (m), 948 (w), 815 (s), 747 (s), 682 (s), 625 (w), 549 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 [M^+ , ^{81}Br] (43), 318 [M^+] (88), 316 (41), 158 (58), 114 (12), 91 (14), 82 (18), 79 (26), 77 (5), 69 (10), 44 (15), 43 (9), 32 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 315.85526, gefunden 315.85515; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}^{81}\text{BrS}$ [M^+] 317.85310, gefunden 317.85326; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6^{81}\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 319.85105, gefunden 319.85119.

2,3-Dibrom-5-[4-chlorphenyl]thiophen (2b): **1** (3.20 g, 10.00 mmol) und 4-Chlorphenylboronsäure (1.72 g, 11.00 mmol) lieferten **2b** als weißen Feststoff in 37 % Ausbeute (1.29 g), Smp. 104 – 105 °C.



^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 – 7.32 (m, 4H, CH), 7.08 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 144.2 (C), 134.7 (C), 131.4 (C), 129.6 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 115.0 (C), 110.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3088 (w), 3033 (w), 1484 (m), 1429 (w), 1402 (w), 1318 (w), 1091 (m), 997 (w), 801 (s), 733 (w), 674 (m), 575 (w), 546 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (16), 355 (8), 354 [M^+ , ^{81}Br] (72), 353 (12), 352 [M^+] (100), 350 (43), 194 (17), 192 (46), 157 (11), 113 (15), 96 (8). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2\text{ClS}$ [M^+] 349.81618, gefunden 349.81584; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}^{81}\text{BrClS}$ [M^+] 351.81413, gefunden 351.81374; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2^{37}\text{ClS}$ [M^+] 351.81323, gefunden 351.81323; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}^{81}\text{Br}^{37}\text{ClS}$ [M^+] 353.81118, gefunden 353.81139; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5^{81}\text{Br}_2\text{ClS}$ [M^+] 353.81208, gefunden 353.81139; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5^{81}\text{Br}_2^{37}\text{ClS}$ [M^+] 355.80913, gefunden 355.80899.

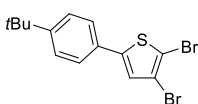
2,3-Dibrom-5-[4-fluorphenyl]thiophen (2c): **1** (3.20 g, 10.00 mmol) und 4-Fluorphenylboronsäure (1.53 g, 11.00 mmol) lieferten **2c** als weißen Feststoff in 43 % Ausbeute (1.43 g), Smp. 95 – 96 °C.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.44 (dd, 3J = 8.8 Hz, 3J = 5.1 Hz, 2H, CH), 7.08 (t, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.02 (s, 1H, CH). ^{19}F NMR (282.4 MHz, CDCl_3): δ = -

112.5 (F). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 163.1 (d, 1J = 249.2 Hz, C), 144.4 (C), 129.2 (d, 4J = 3.4 Hz, C), 127.5 (d, 3J = 8.2 Hz, CH), 125.8 (CH), 116.4 (d, 2J = 22.0 Hz, CH), 114.8, 110.2 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3089 (w), 1595 (w), 1494 (s), 1299 (m), 1232 (s), 1157 (m), 993 (m), 829 (s), 807 (s), 691 (m), 585 (m), 547 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336 [M^+] (100), 334 (48), 213 (6), 211 (6), 177 (8), 177 (76), 139 (6), 132 (20), 131 (13), 88 (11), 81 (7), 75 (6), 74 (4), 69 (6). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2\text{FS}$ [M^+] 333.84573, gefunden 333.84563; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}^{81}\text{BrFS}$ [M^+] 335.84368, gefunden 335.84353; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5^{81}\text{Br}_2\text{FS}$ [M^+] 337.84163, gefunden 337.84146.

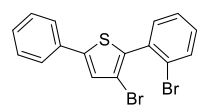
2,3-Dibrom-5-[4-*tert*-butylphenyl]thiophen (2d): **1** (3.20 g, 10.00 mmol) und



4-*tert*-Butylphenylboronsäure (1.96 g, 11.00 mmol) lieferten **2d** als weißen Feststoff in, 43 % Ausbeute (1.58 g), Smp. 59 – 60 °C.

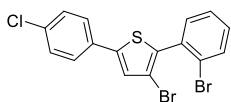
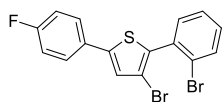
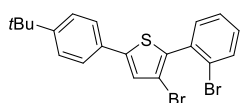
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.42 (m, 4H, CH), 7.07 (s, 1H, CH), 1.34 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 152.0, 145.6, 130.1 (C), 126.4, 125.2, 125.2 (CH), 114.7, 109.7, 34.9 (C), 31.4 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2865 (w), 1496 (m), 1362 (m), 1267 (w), 1186 (w), 996 (m), 834 (m), 810 (s), 732 (m), 565 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (22), 374 [M^+ , ^{81}Br] (42), 272 [M^+] (21), 362 (7), 361 (52), 360 (15), 159 (100), 157 (50), 333 (9), 331 (16), 329 (8), 165 (10). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 371.91775, gefunden 371.91695; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}^{81}\text{BrS}$ [M^+] 373.91570, gefunden 373.91505; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{81}\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 375.91365, gefunden 375.91293.

3-Brom-2-(2-bromphenyl)-5-[phenyl]thiophen (3a): **2a** (954 mg, 3 mmol) lieferte **3a** als



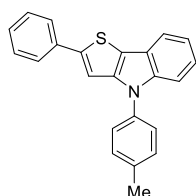
weißen Feststoff in 43 % Ausbeute (507 mg), Smp. 83 – 84 °C.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 7.62 – 7.53 (m, 2H, CH), 7.47 – 7.27 (m, 6H, CH), 7.25 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 144.7, 136.4 (C), 134.0, 133.3 (CH), 133.0 (C), 130.7, 129.3, 128.5, 127.4, 126.0, 125.8 (CH), 125.2, 111.6 (C), (ein C nicht detektiert). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 1538 (w), 1473 (m), 1447 (m), 1331 (w), 1073 (w), 1052 (w), 1027 (m), 823 (w), 757 (s), 749 (s), 722 (m), 688 (s), 649 (m), 572 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 397 (9), 396 (53), 395 (18), 394 [M^+] (100), 392 (51), 235 (14), 234 (69), 233 (14), 232 (10), 202 (16), 189 (29), 121 (17), 113 (16), 77 (17), 51 (12), 51 (12). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 391.88645, gefunden 391.88593; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^{81}\text{Br}_2\text{S}$ [M^+] 395.88209, gefunden 395.88209.

3-Brom-2-(2-bromphenyl)-5-[4-chlorphenyl]thiophen (3b): **2b** (1.06 g, 3.00 mmol)lieferte **3b** als gelbes Öl in 30 % Ausbeute (0.38 g). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 – 7.68 (m, 1H, CH), 7.52 (m, 2H, CH), 7.46 – 7.34 (m, 4H, CH), 7.31 (m, 1H, CH), 7.25 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.3, 136.7, 134.3, 133.7 (C), 133.2, 132.9 (CH), 131.7 (C), 130.7, 129.4, 127.4, 127.0, 126.3 (CH), 125.1, 111.8 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 1502 (w), 1472 (s), 1446 (m), 1402 (w), 1324 (w), 1091 (s), 1054 (m), 1012 (m), 974 (w), 812 (s), 750 (s), 704 (w), 669 (m), 642 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 432 (17), 431 (16), 430 (73), 429 (17), 428 [M^+] (100), 426 (42), 270 (13), 268 (35), 232 (12), 189 (14). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_2\text{ClS}$ [M^+] 425.84725, gefunden 425.84725; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}^{81}\text{BrClS}$ [M^+] 427.84543, gefunden 427.84523; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_2^{37}\text{ClS}$ [M^+] 427.84453, gefunden 427.84526; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9^{81}\text{Br}_2\text{ClS}$ [M^+] 429.84338, gefunden 429.84322; berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}^{81}\text{Br}^{37}\text{ClS}$ [M^+] 429.84248, gefunden 429.84322.**3-Brom-2-(2-bromphenyl)-5-[4-fluorphenyl]thiophen (3c):** **2c** (1.01 g, 3.00 mmol) liefer-te **3c** als weißen Feststoff in 33 % Ausbeute (0.41 g), Smp. 66 –67 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 – 7.76 (m, 1H, CH), 7.68 – 7.58 (m, 2H, CH), 7.55 – 7.43 (m, 2H, CH), 7.43 – 7.33 (m, 1H, CH), 7.28 (s, 1H, CH), 7.24 – 7.13 (m, 2H, CH). ^{19}F NMR (235 MHz, CDCl_3): δ = -113.03(F). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 162.9 (d, 1J = 248.5 Hz, C), 143.6, 133.8 (C), 133.3, 133.0, 130.7 (CH), 129.6, 129.5 (C), 127.6 (d, 3J = 8.2 Hz, CH), 127.4 (CH), 126.0 (d, 4J = 1.3 Hz, CH), 125.1 (C), 116.3 (d, 2J = 21.9 Hz, CH), 111.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3040 (w), 1539 (w), 1508 (m), 1480 (s), 1423 (m), 1330 (m), 1300 (s), 1162 (s), 1097 (m), 1053 (m), 972 (m), 944 (m), 828 (s), 809 (s), 765 (s), 728 (s), 702 (m), 686 (s), 644 (s), 579 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (52), 413 (18), 412 [M^+] (100), 410 (49), 253 (10), 252 (61), 220 (12), 207 (21), 139 (10). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_2\text{FS}$ [M^+] 409.87703, gefunden 409.87680; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}^{81}\text{BrFS}$ [M^+] 411.87498, gefunden 411.87474; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9^{81}\text{Br}_2\text{FS}$ [M^+] 413.87293, gefunden 413.87281.**3-Brom-2-(2-bromphenyl)-5-[4-tert-butylphenyl]thiophen (3d):** **2d** (1.12 g, 3.00 mmol)lieferte **3d** als weißen Feststoff in 26 % Ausbeute (0.35 g), Smp.96 – 97 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, CH), 7.55 – 7.50 (m, 2H, CH), 7.45 – 7.42 (m, 2H, CH), 7.42 – 7.40 (m, 1H, CH), 7.37 (dd, 3J = 7.6, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 7.33 – 7.27 (m, 1H, CH), 7.22 (s, 1H,

CH), 1.35 (s, 9H, CH₃). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.8, 144.8, 135.9, 134.1 (C), 133.3, 133.1 (CH), 130.6 (C), 130.5, 127.4, 126.2, 125.6, 125.5 (CH), 125.2, 111.5, 34.9 (C), 31.5 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 2959 (m), 2864 (w), 1480 (m), 1458 (m), 1362 (w), 1268 (w), 1109 (w), 974 (w), 817 (s), 752 (s), 726 (m), 671(m), 578 (w), 545 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 453 (11), 452 (37), 451 (16), 450 [M⁺] (75), 448 (35), 438 (12), 437 (55), 436 (24), 435 (100), 433 (52), 407 (11), 260 (11), 258 (11), 234 (14), 202 (11), 189 (9), 124 (15), 115 (10), 113 (12), 41 (19). HRMS (EI): Berechnet für C₂₀H₁₈Br₂S [M⁺] 447.94905, gefunden 447.94886; berechnet für C₂₀H₁₈Br⁸¹BrS [M⁺] 449.94700, gefunden 449.94680; berechnet für C₂₀H₁₈⁸¹Br₂S [M⁺] 451.94495, gefunden 451.94491.

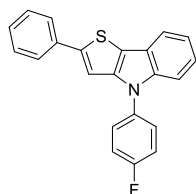
4-[4-Tolyl]-2-[phenyl]-4H-thieno[3,2-b]indol (4a): **3a** (0.060 g, 0.150 mmol) und



4-Methylanilin (0.024 g, 0.225 mmol) lieferten **4a** als weißen Feststoff in 95 % Ausbeute (0.048 g), Smp. 164 – 165 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 – 7.69 (m, 1H, CH), 7.65 – 7.58 (m, 2H, CH), 7.48 – 7.40 (m, 3H, CH), 7.37 – 7.29 (m, 4H, CH), 7.25 – 7.15 (m, 4H, CH),

2.42 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 145.9, 145.4, 141.1, 137.0, 136.3, 135.5 (C), 130.5, 129.1, 127.7, 125.8, 125.3, 123.1 (CH), 122.5 (C), 120.4, 119.0 (CH), 116.9 (C), 111.1, 107.6 (CH), 21.3 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 3047 (m), 2916 (w), 1594 (m), 1512 (s), 1451 (s), 1421 (m), 1336 (m), 1211 (w), 1113 (w), 1068 (m), 917 (w), 827 (m), 802 (m), 755 (s), 727 (s), 689 (s), 619 (w), 574 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (8), 340 (26), 339 [M⁺] (100), 338 (11), 324 (8), 323 (5), 170 (8), 162 (7), 146 (10). HRMS (EI): Berechnet für C₂₃H₁₇NS [M⁺] 339.10762, gefunden 339.10710.

4-[4-Fluorphenyl]-2-[phenyl]-4H-thieno[3,2-b]indol (4b): **3a** (0.060 g, 0.150 mmol) und

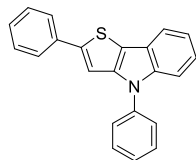


4-Fluoranilin (0.025 g, 0.225 mmol) lieferten **4b** als weißen Feststoff in 90 % Ausbeute (0.046 g), Smp. 120 – 121 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 – 7.75 (m, 1H, CH), 7.71 – 7.63 (m, 2H, CH), 7.63 – 7.52 (m, 2H, CH), 7.49 – 7.35 (m, 3H, CH), 7.34 – 7.23 (m, 6H, CH).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -114.40 (F). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 161.41 (d, ¹J = 247.0 Hz, C), 146.2, 145.4, 141.2, 135.3 (C), 134.9 (d, ⁴J = 3.0 Hz, C), 129.1, 127.9 (CH), 127.3 (d, ³J = 8.5 Hz, CH), 125.8, 123.3 (CH), 122.6 (C), 120.7, 119.1 (CH), 117.1 (C), 117.0 (d, ²J = 22.8 Hz, CH), 110.8, 107.2 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 3076 (w), 2923 (w), 1506 (s), 1451 (s), 1424 (m), 1342 (m), 1210 (s), 1149 (w), 1092 (m), 1069 (m), 1012 (w), 843 (s), 803 (s), 684 (s), 652 (w), 575 (m), 562 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (7), 344

(25), 343 [M⁺] (100), 342 (20), 309 (7), 171 (6), 154 (7), 146 (4), 121 (4), 120 (6), 95 (4), 77 (4), 75 (7). HRMS (EI): Berechnet für C₂₂H₁₄NFS [M⁺] 343.08255, gefunden 343.0823.

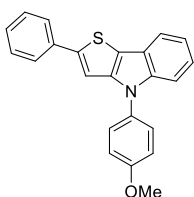
4-[Phenyl]-2-[phenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4c): **3a** (0.060 g, 0.150 mmol) und Anilin



(0.021 g, 0.225 mmol) lieferten **4c** als weißen Feststoff in 61 % Ausbeute (0.029 g), Smp. 156 – 157 °C. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 – 7.69 (m, 2H, CH), 7.68 – 7.66 (m, 1H, CH), 7.48 –

7.34 (m, 5H, CH), 7.47 – 7.35 (m, 4H, CH), 7.33 – 7.23 (m, 3H, CH). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 146.0, 145.2, 141.0, 138.9, 135.4 (C), 130.0, 129.1, 127.8, 127.0, 125.8, 125.4, 123.2 (CH), 122.7 (C), 120.6, 119.1 (CH), 117.2 (C), 111.1, 107.6 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2921 (w), 1593 (m), 1526 (w), 1500 (s), 1450 (s), 1421 (m), 1342 (m), 1213 (w), 1069 (w), 819 (m), 752 (s), 741 (s), 691 (s), 663 (m), 615 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 327 (6), 326 (24), 325 [M⁺] (100), 324 (22), 323 (7), 322(4), 291 (6), 146 (4). HRMS (EI): Berechnet für C₂₂H₁₅NS [M⁺] 325.09197, gefunden 325.09163.

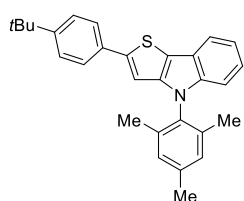
4-[4-Methoxyphenyl]-2-[phenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4d): **3a** (0.060 g, 0.150 mmol)



und 4-Methoxyanilin (0.028 g, 0.225 mmol) lieferten **4d** als weißen Feststoff in 62 % Ausbeute (0.029 g), Smp. 149 –150 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 – 7.73 (m, 1H, CH), 7.68 – 7.61 (m, 2H, CH), 7.48 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH), 7.43 – 7.38 (m, 1H, CH), 7.35 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH), 7.31 – 7.18 (m, 4H, CH), 7.07 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, CH), 3.88 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 158.6, 145.9, 145.7, 141.5, 135.5, 131.6 (C), 129.1, 127.7, 127.0, 125.8 (CH), 123.1 (C), 122.4, 120.3, 119.0 (CH), 116.6 (C), 115.1, 110.9, 107.4 (CH), 55.7 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2925 (w), 1509 (s), 1490 (m), 1451 (s), 1245 (s), 1212 (m), 1193 (m), 1179 (m), 1168 (m), 1151 (m), 1106 (m), 1070 (m), 1028 (s), 833 (m), 804 (m), 752 (s), 736 (s), 687 (s), 653 (w), 583 (s), 563 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 357 (8), 356 (25), 355 [M⁺] (100), 340 (13), 312 (9), 311 (4), 310 (6), 278 (4), 178 (4). HRMS (EI): Berechnet für C₂₃H₁₇ONS [M⁺] C₂₃H₁₇ONS 355.10254, gefunden 355.10253.

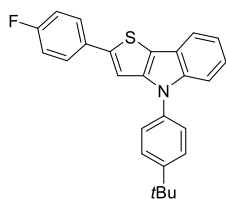
4-[2,4,6-Trimethylphenyl]-2-[4-*tert*-butylphenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4e): **3d**



(0.068 g, 0.150 mmol) und 2,4,6-Trimethylanilin (0.030 g, 0.225 mmol) lieferten **4e** als weißen Feststoff in 45 % Ausbeute (0.028 g), Smp. 181 – 182 °C. ¹H NMR (250 MHz,

CDCl₃): δ = 7.83 – 7.76 (m, 1H, CH), 7.58 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.39 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.20 (m, 2H, CH), 7.07 (s, 2H, CH), 6.96 (s, 1H, CH), 6.95 – 6.90 (m, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 6H, CH₃), 1.34 (s, 9H, CH₃). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 150.8, 146.1, 145.5, 141.2, 138.6, 137.5, 137.5, 133.1, 132.8 (C), 129.4, 126.0, 125.4, 122.8 (CH), 122.1 (C), 119.8, 118.9 (CH), 115.5 (C), 110.8, 106.7 (CH), 34.8 (C), 31.4 (CH₃), 21.3 (CH₃), 17.7 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2921 (w), 1502 (m), 1484 (m), 1452 (m), 1357 (w), 1335 (w), 1218 (w), 937 (w), 836 (m), 807 (s), 743 (s), 574 (w), 531 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (7), 424 (31), 423 [M⁺] (100), 410 (4), 409 (13), 408 (45), 393 (10), 204 (4), 190 (5). HRMS (EI): Berechnet für C₂₉H₂₉NS [M⁺] 423.20152, gefunden 423.20115.

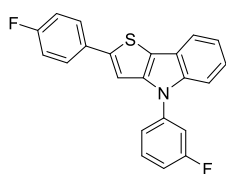
4-[4-*tert*-Butylphenyl]-2-[4-fluorophenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4f): **3b** (0.062 g,



0.150 mmol) und 4-*tert*-Butylanilin (0.034 g, 0.225 mmol) lieferten **4f** als weißen Feststoff in 85 % Ausbeute (0.050 g), Smp. 118 – 119 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 – 7.67 (m, 1H, CH), 7.59 – 7.41 (m, 7H, CH), 7.20 – 7.15 (m, 3H, CH), 7.04 – 6.95 (m, 2H, CH), 1.34 (s, 9H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (d, 1J = 247.5 Hz, C), 150.1, 145.3, 144.6, 141.1, 136.1 (C), 131.9 (d, 4J = 3.3 Hz, C), 127.5 (d, 3J = 8.0 Hz, CH), 126.8, 124.9, 123.2 (CH), 122.6 (C), 120.5, 119.0 (CH), 116.9 (C), 116.1 (d, 2J = 21.9 Hz, CH), 111.2, 107.8 (CH), 34.9 (C), 31.6 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 1602 (w), 1497 (m), 1451 (m), 1361 (w), 1342 (w), 1213 (s), 1159 (m), 1096 (w), 1013 (w), 840 (s), 804 (s), 787 (m), 738 (s), 674 (m), 633 (w), 552 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 401 (8), 400 (29), 399 [M⁺] (100), 385 (10), 384 (35), 369 (16), 342 (9), 266 (10), 192 (8), 178 (26). HRMS (EI): Berechnet für C₂₆H₂₂NFS [M⁺] 399.14515, gefunden 399.14496.

4-[3-Fluorophenyl]-2-[4-fluorophenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4g): **3b** (0.062 g,

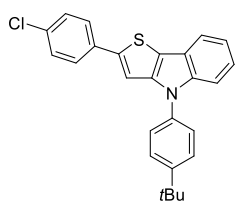


0.150 mmol) und 3-Fluoranilin (0.025 g, 0.225 mmol) lieferten **4g** als weißen Feststoff in 62 % Ausbeute (0.033 g), Smp. 156 – 157 °C.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 – 7.73 (m, 1H, CH), 7.66 – 7.58 (m, 2H, CH), 7.58 – 7.48 (m, 2H, CH), 7.41 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 2.0 Hz, 5J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.37 – 7.30 (m, 1H, CH), 7.30 – 7.20 (m, 3H, CH), 7.16 – 7.03 (m, 3H, CH). ¹⁹F NMR (235 MHz, CDCl₃): δ = -110.4 (F), -114.0 (F). ¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 163.5 (d, 1J = 248.1 Hz, C), 162.6 (d, 1J = 247.9 Hz, C), 146.0, 145.1, 140.6 (C), 140.4 (d, 3J = 10.0 Hz, C), 131.6 (d, 4J = 3.5 Hz, C), 131.1 (d, 3J = 9.2 Hz, CH), 127.4

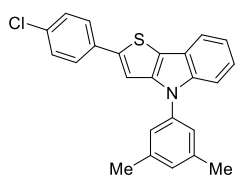
(d, $^3J = 8.0$ Hz, CH), 123.5 (CH), 122.8 (C), 121.1 (CH), 120.6 (d, $^4J = 3.2$ Hz, CH), 119.2 (CH), 117.7 (C), 116.0 (d, $^2J = 21.9$ Hz, CH), 113.8 (d, $^2J = 21.1$ Hz, CH), 112.4 (d, $^2J = 23.4$ Hz, CH), 111.0, 107.5 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3052$ (w), 1592 (m), 1531 (m), 1490 (s), 1452 (m), 1364 (w), 1261 (w), 1222 (s), 1145 (s), 1080 (w), 977 (w), 934 (w), 870 (w), 828 (m), 806 (s), 777 (m), 725 (s), 708 (m), 694 (s), 667 (s), 630 (w), 581 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 363 (7), 361 [M^+] (100), 360 (21), 359 (6), 266 (4). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NF}_2\text{S}$ [M^+] 361.07313, gefunden 361.07251.

4-[4-*tert*-Butylphenyl]-2-[4-chlorophenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4h): **3c** (0.064 g, 0.150 mmol) und 4-*tert*-Butylanilin (0.034 g, 0.225 mmol) lieferten **4h**



als weißen Feststoff in 61 % Ausbeute (0.038 g), Smp. 137 – 138 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75 - 7.69$ (m, 1H, CH), 7.57 – 7.49 (m, 5H, CH), 7.49 – 7.43 (m, 3H, CH), 7.32 – 7.25 (m, 2H, CH), 7.23 – 7.16 (m, 2H, CH), 1.38 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.1$, 145.3, 144.3, 141.1, 136.0, 134.0, 133.3 (C), 129.2, 126.9, 126.9, 124.9, 123.3 (CH), 122.4 (C), 120.5, 119.1 (CH), 117.2 (C), 111.2, 108.0 (CH), 34.9 (C), 31.6 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2956$ (m), 2902 (w), 1516 (m), 1487 (m), 1450 (s), 1361 (w), 1339 (w), 1261 (w), 1089 (s), 1012 (s), 834 (m), 802 (s), 791 (s), 746 (s), 672 (w), 628 (w), 551 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 418 (11), 417 (39), 416 (28), 415 [M^+] (100), 402 (12), 401 (9), 400 (30), 385 (12), 186 (11). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NCIS}$ [M^+] 415.11560, gefunden 415.11531; berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}^{37}\text{CIS}$ [M^+] 417.11265, gefunden 417.11365.

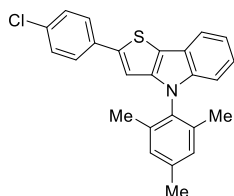
4-[3,5-Dimethylphenyl]-2-[4-chlorophenyl]-4*H*-thieno[3,2-*b*]indol (4i): **3c** (0.064 g, 0.150 mmol) und 3,5-Dimethylanilin (0.027 g, 0.225 mmol) lieferten **4i**



als weißen Feststoff in 62 % Ausbeute (0.036 g), Smp. 105 – 106 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78 - 7.70$ (m, 1H, CH), 7.56 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, CH), 7.52 – 7.46 (m, 1H, CH), 7.40 – 7.35 (m, 1H, CH), 7.32 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, CH), 7.25 – 7.21 (m, 1H, CH), 7.20 – 7.13 (m, 3H, CH), 7.04 (m, 1H, CH), 2.41 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.3$, 144.2, 141.2, 139.8, 138.6, 134.0, 133.4 (C), 129.2, 128.9, 126.9 (CH), 125.9 (C), 123.3, 123.1 (CH), 122.4 (C), 120.5, 119.1, 111.3, 108.1 (CH), 21.6 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2916$ (w), 2854 (w), 1595 (m), 1477 (m), 1451 (s), 1348 (m), 1314 (w), 1285 (w), 1169 (w), 1090 (m), 1011 (w), 828 (m), 801 (s), 737 (s), 703 (m), 687 (m), 672 (m), 551 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (11), 389 (42), 388 (31), 387 [M^+] (100), 372 (10), 193 (3), 168 (3).

HRMS (EI): Berechnet für $C_{24}H_{18}NCIS$ [M^+] 387.08430, gefunden 387.084213; berechnet für $C_{24}H_{18}N^{37}CIS$ [M^+] 389.08135, gefunden 389.08135.

4-[2,4,6-Trimethylphenyl]-2-[4-chlorophenyl]-4H-thieno[3,2-b]indol (4j): **3c** (0.064 g,



0.150 mmol) und 2,4,6-Trimethylanilin (0.030 g, 0.225 mmol) lieferten **4j** als weißen Feststoff in 87 % Ausbeute (0.052 g), Smp. 105 – 106 °C. 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.86 – 7.76 (m, 1H, CH), 7.57 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.33 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.28 – 7.20 (m, 2H, CH), 7.08 (s, 2H, CH), 7.00 – 6.92 (m, 2H, CH), 2.43

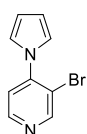
(s, 3H, CH_3), 1.91 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 145.4, 144.4, 141.3, 138.7, 137.4, 137.4, 134.1, 133.3, 132.9 (C), 129.4, 129.2, 126.8, 123.2 (CH), 121.9 (C), 120.0, 119.1 (CH), 116.2 (C), 110.9, 107.4 (CH), 21.3, 17.7 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2916 (w), 1603 (w), 1501 (s), 1484 (s), 1450 (m), 1314 (m), 1213 (w), 1179 (w), 1010 (w), 852 (w), 827 (m), 800 (s), 739 (s), 677 (w), 552 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 404 (11), 403 (38), 402 (29), 401 [M^+] (100), 386 (4), 368 (3), 247 (3), 232 (3), 231 (3). HRMS (EI): Berechnet für $C_{25}H_{20}NCIS$ [M^+] 401.09995, gefunden 401.09960; berechnet für $C_{25}H_{20}N^{37}CIS$ [M^+] 403.09700 gefunden, 403.09786

4-Amino-3-Brompyridin (6): **5** (2.50 g, 26.60 mmol) lieferte **6** als weißen Feststoff in 86 %



Ausbeute (3.95 g). 1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 11.11 (s, 2H, NH_2), 8.23 (s, 1H, CH), 7.96 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 6.68 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 151.4 (C), 150.8, 148.2, 109.9 (CH), 105.5 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3440 (w), 3342 (w), 3217 (w), 2946 (w), 2545 (br, w), 1700 (s), 1632 (s), 1501 (m), 1199 (s), 1074 (w), 1014 (m), 815 (s), 633 (s), 562 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 174 (100), 172 [M^+] (99), 145 (2), 119 (8), 117 (6), 93 (53). HRMS (EI, 70 eV): m/z = Berechnet für $C_5H_5N_2Br$ [M^+] 171.96306, gefunden 171.96313; berechnet für $C_5H_5N_2^{81}Br$ [M^+] 173.96102, gefunden 173.96131.

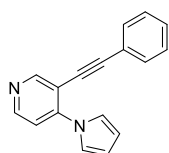
3-Brom-4-Pyrrolopyridin (7): **6** (3.00 g, 17.30 mmol) lieferte **7** als weißen Feststoff in 79%



Ausbeute (2.03 g). 1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 8.87 (s, 1H, CH), 8.60 (d, 3J = 5.2 Hz, 1H, CH), 7.48 (d, 3J = 5.2 Hz, 1H, CH), 7.19 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.33 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 153.4, 149.8 (CH), 145.7 (C), 121.8, 121.6 (CH), 114.5 (C), 110.5 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3118 (br, w), 1737 (w), 1574 (s), 1497 (s), 1339 (s), 1180 (w), 1069 (s), 1017 (s), 834 (s), 726 (s),

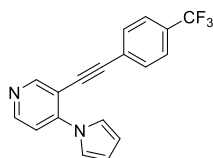
667 (s), 619 (s), 570 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 (100), 223 (12), 224 [M^+] (98), 225 (10), 196 (7), 183 (3), 156 (4), 143 (27), 142 (18), 116 (67). HRMS (EI, 70 eV): m/z = Berechnet für $C_9H_7N_2Br$ [M^+] 221.97871, gefunden 221.97828; berechnet für $C_9H_7N_2^{81}Br$ [M^+] 223.97667, gefunden 223.97663.

3-[Phenylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8a): **7** (0.100 g, 0.448 mmol) und Phenylacetylen



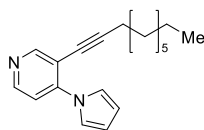
len (0.073 ml, 0.067 mmol) lieferten **8a** als weißen Feststoff in 81 % Ausbeute (0.088 g), Smp 68 – 69 °C. 1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.77 (bs, 1H, CH), 8.51 (bs, 1H, CH), 7.43 – 7.39 (m, 2H, CH), 7.31 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.27 – 7.25 (m, 3H, CH), 7.18 – 7.13 (m, 1H, CH), 6.32 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 155.0, 149.5 (CH), 147.2 (C), 131.6, 129.1, 128.6 (CH), 122.4 (C), 120.8, 111.3 (CH), 96.8, 84.2 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3130 (w), 3055 (w), 2220 (w), 1562 (m), 1589 (m), 1393 (m), 1344 (m), 1185 (w), 1062 (m), 1018 (m), 920 (w), 836 (s), 749 (s), 722 (s), 685 (s), 621 (m), 562 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 [M^+] (100), 243 (69), 242 (36), 218 (8), 216 (7), 215 (5), 214 (5), 189 (6), 150 (8), 122 (5). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2$ [M^+] 244.09950, gefunden 244.09904.

3-[(4-Trifluoromethylphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8b): **7** (0.450 g,



2.020 mmol) und 4-(Trifluormethyl)phenylacetylen (0.494 ml, 2.800 mmol) lieferten **8b** als gelben Feststoff in 55 % Ausbeute (0.343 g), Smp. 75 – 76 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 8.32 (s, 1H, CH), 7.22 – 7.13 (m, 6H, CH), 6.58 (s, 1H, CH), 6.40 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 155.5, 150.7 (CH), 147.3 (C), 131.9 (CH), 130.5 (q, 2J = 32.6 Hz, C), 126.3 (q, 4J = 1.4 Hz, C), 125.5 (q, 3J = 3.8 Hz, CH), 124.4 (q, 1J = 272.3 Hz, C), 120.9, 117.3, 111.6 (CH), 105.2, 95.1, 87.0 (C). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -62.59 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2929 (w), 1724 (w), 1613 (w), 1583 (w), 1557 (w), 1496 (m), 1407 (w), 1324 (s), 1163 (m), 1101 (s), 1062 (s), 1016 (m), 834 (s), 729 (s), 675 (m), 577 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 [M^+] (100), 311 (37), 310 (8), 293 (5), 291 (5), 286 (7), 243 (9), 242 (20), 214 (4), 199 (4). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{11}F_3N_2$ [M^+] 312.28855, gefunden 312.28849.

3-[Dec-1-ynyl]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8c): **7** (0.350 g, 1.570 mmol) und 1-Decin (0.424 ml,

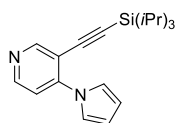


2.350 mmol) lieferten **8c** als braunen Feststoff in 56 % Ausbeute

(0.244 g), Smp. 76 – 77 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.77 (s, 2H, CH), 7.36 – 7.23 (m, 1H, CH), 6.97 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.31

(t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 2.45 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H, CH_2), 1.65 – 1.57 (m, 2H, CH_2), 1.47 – 1.22 (m, 10H, CH_2), 0.89 (t, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 154.0, 146.4, 121.5, 111.0 (CH), 31.9, 29.3, 29.2, 29.1, 28.3, 22.7, 19.8 (CH_2), 14.2 (CH_3) (*quartäre Signale nicht sichtbar*). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2923 (m), 2853 (w), 2230 (w), 1720 (w), 1575 (s), 1496 (s), 1396 (w), 1339 (m), 1180 (w), 1122 (w), 1063 (s), 1016 (s), 925 (w), 828 (m), 720 (s), 667 (m), 617 (m), 570 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 280 [M^+] (7), 279 (8), 209 (8), 195 (27), 193 (9), 183 (16), 182 (100), 181 (48), 169 (14), 168 (11), 167 (4), 155 (11), 154 (5). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2$ [M^+] 280.19340, gefunden 280.19281.

3-[Trimethylsilylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8d): **7** (0.300 g, 1.350 mmol) und

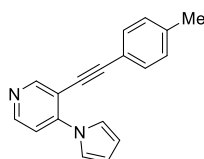


Tri-*iso*-propylsilylacetylen (0.449 ml, 2.020 mmol) lieferten **8d** als gelbes Öl in 78 % Ausbeute (0.339 g). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.99 (s, 1H,

CH), 8.27 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 7.30 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.55 (d,

3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 6.45 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 1.21 (s, 3H, CH), 1.20 (s, 18H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 156.6, 150.3 (CH), 147.3 (C), 120.9, 116.9 (CH), 112.9 (C), 111.3 (CH), 102.2, 99.7 (C), 18.8 (CH_3), 11.7 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2941 (m), 2863 (m), 2154 (w), 1724 (w), 1579 (w), 1559 (w), 1497 (s), 1462 (w), 1341 (m), 1063 (m), 1018 (m), 881 (m), 831 (s), 722 (s), 667 (s), 562 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 [M^+] (5), 283 (6), 282 (26), 281 (100), 253 (19), 239 (16), 225 (12), 211 (17), 195 (19), 181 (6), 169 (8), 168 (7), 149 (12), 113 (9). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$ [M^+] 324.20163, gefunden 324.20133.

3-[4-Tolylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8e): **7** (0.350 g, 1.569 mmol) und



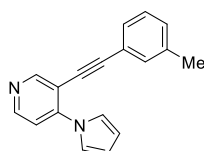
4-Tolylacetylen (0.274 g, 2.353 mmol) lieferten **8e** als weißen Feststoff in 88 % Ausbeute (0.355 g), Smp. 97 – 98 °C. ^1H NMR (250 MHz,

CDCl_3): δ = 8.91 (s, 2H, CH), 7.42 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.40 (d,

3J = 7.9 Hz, 2H, CH), 7.18 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, CH), 7.19 – 7.10 (m, 1H, CH), 6.42 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 2.38 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 139.6 (C), 131.6, 129.4, 120.8 (CH), 119.2 (C), 111.4 (CH), 97.6, 83.7 (C), 21.7 (CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3128 (w), 2658 (w), 2217 (m), 1560 (m), 1494 (s), 1389 (s), 1313 (w), 1179 (m), 1115 (w), 1068 (s), 1016 (s), 821 (m), 808 (s), 732 (s), 685 (m), 623 (w), 577 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 [M^+] (100), 257 (40), 256 (12), 255 (14), 243 (17), 242 (30), 231 (5), 163 (6), 139 (3), 128 (4). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ [M^+] 258.11515, gefunden 258.11472.

3-[3-Tolylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8f): **7** (0.300 g, 1.350 mmol) und



3-Tolylacetylen (0.234 g, 2.020 mmol,) lieferten **8f** als weißen Feststoff

in 88 % Ausbeute (0.304 g), Smp. 99 – 100 °C. ^1H NMR (250 MHz,

C_6D_6): δ = 8.91 (s, 1H, CH), 8.21 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 7.27 (d,

3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 7.22 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.23 (s, 1H, CH),

6.94 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.82 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.52 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH),

6.36 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 1.96 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 155.5,

150.1 (CH), 147.1, 138.4 (C), 132.4, 130.1, 129.1, 128.6 (CH), 122.8 (C), 121.0, 117.1

(CH), 113.0 (C), 111.5 (CH), 97.2, 84.6 (C), 21.0 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3034 (w), 2919

(w), 2207 (w), 1720 (w), 1577 (w), 1558 (m), 1498 (s), 1392 (w), 1339 (s), 1180 (w), 1062

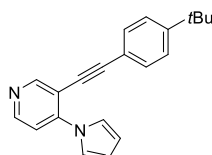
(m), 1018 (m), 827 (w), 782 (m), 722 (s), 687 (m), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258

[M^+] (100), 257 (38), 256 (12), 255 (16), 243 (22), 242 (32), 241 (4), 231 (6), 229 (4), 214

(4), 202 (3), 164 (3), 163 (6). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ [M^+] 258.11515,

gefunden 258.11562.

3-[(4-*tert*-Butylphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8g): **7** (0.350 g, 1.570 mmol) und



4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.425 ml, 2.350 mmol) lieferten **8g** als

braunes Öl in 98 % Ausbeute (0.463 g). ^1H NMR (250 MHz,

CDCl_3): δ = 8.99 (s, 2H, CH), 7.46 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.42 (t,

3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.39 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.20 – 7.09 (m,

1H, CH), 6.41 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 1.33 (s, 9H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz,

CDCl_3): δ = 152.6 (C), 131.4, 125.6, 120.8 (CH), 119.3 (C), 111.3 (CH), 97.3, 83.7, 35.0

(C), 31.2 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2866 (w), 2217 (w), 1724 (w), 1559 (m),

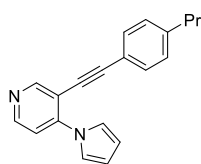
1494 (s), 1394 (m), 1340 (s), 1266 (w), 1180 (w), 1063 (m), 1018 (m), 926 (w), 831 (s), 724

(s), 677 (m), 617 (w), 562 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 [M^+] (64), 286 (22), 285

(100), 270 (11), 269 (17), 257 (22), 256 (7), 255 (16), 244 (10), 243 (17), 242 (13), 128

(12). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M^+] 300.16210, gefunden 300.16172.

3-[(4-*n*-Propylphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8h): **7** (0.300 g, 1.350 mmol) und



4-*n*-Propylphenylacetylen (0.291 g, 2.020 mmol) lieferten **8h** als weißen Feststoff in 86 % Ausbeute (0,332 g), Smp 74 – 75 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.93 (s, 1H, CH), 8.22 (s, 1H, CH), 7.38 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, CH) 7.23 (t, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.85 (d, ³J = 8.3

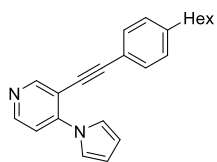
Hz, 2H, CH), 6.52 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, CH), 6.37 (t, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH), 2.29 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 1.40 (tq, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 0.77 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 155.5, 150.0 (CH), 147.0, 144.0 (C), 131.9, 129.0, 121.0 (CH), 120.3 (C), 117.2, 111.4 (CH), 105.0, 97.3, 84.4 (C), 38.1, 24.5 (CH₂), 13.8 (CH₃).

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2926 (w), 2220 (w), 1715 (w), 1560 (m), 1497 (m), 1343 (m), 1182 (w), 1119 (w), 1062 (m), 1018 (m), 835 (s), 812 (s), 727 (s), 672 (m), 622 (w), 563

(m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 [M⁺] (68), 258 (20), 257 (100), 256 (19), 255 (37), 243 (12), 242 (16), 230 (4), 229 (6), 163 (9). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für C₂₀H₁₈N₂ [M⁺] 286.14645, gefunden 286.14637.

3-[(4-*n*-Hexylphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8i): **7** (0.300 g, 1.350 mmol) und



4-*n*-Hexylphenylacetylen (0.424 ml, 2.020 mmol) lieferten **8i** als gelbes Öl in 83 % Ausbeute (0.367 g). ¹H NMR (300 M Hz, C₆D₆): δ = 8.66 (s,

1H, CH), 8.08 (d, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH), 7.40 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, CH),

7.23 (t, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.90 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, CH), 6.70 (t, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH),

6.51 (d, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH), 2.36 (t, ³J = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 1.47 – 1.40 (m, 2H, CH₂),

1.27 – 1.15 (m, 6H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz,

C₆D₆): δ = 154.3, 149.7 (CH), 147.1, 144.3 (C), 131.9, 128.9, 121.0 (CH), 120.3 (C), 117.2,

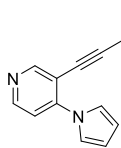
111.4 (CH), 105.0, 97.3, 84.4 (C), 36.2, 32.0, 31.4, 29.2, 23.0 (CH₂), 14.3 (CH₃).

IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2925 (w), 2854 (w), 2217 (w), 1722 (w), 1575 (m), 1495 (s), 1395 (w), 1339 (m), 1180 (w), 1063 (m), 1016 (m), 827 (m), 721 (s), 667 (w), 618 (w), 569 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 [M⁺] (59), 285 (6), 272 (6), 271 (15), 258 (29), 257 (100), 256 (23), 255 (43), 244 (5), 243 (20), 242 (18), 229 (6), 228 (9), 227 (6), 202 (5).

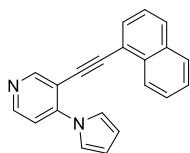
HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für C₂₃H₂₄N₂ [M⁺] 328.19340, gefunden 328.19342.

3-[Thiophen-3-ylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8j): **7** (0.300 g, 1.350 mmol) und Thio-



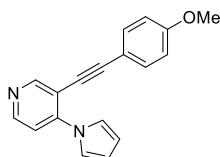
phen-3-ylacetylen (0.199 ml, 2.020 mmol) lieferten **8j** als weißen Feststoff in 76 % Ausbeute (0.254 g), Smp 80 – 81 °C. ^1H NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 8.84 (s, 1H, CH), 8.21 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 7.20 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.14 (dd, 3J = 1.2 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.93 (dd, 3J = 1.2 Hz, 3J = 5.0 Hz, 1H, CH), 6.71 (dd, 3J = 5.0 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.56 (d, 3J = 5.5 Hz, 1H, CH), 6.34 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 155.3, 150.1 (CH), 147.0 (C), 129.9, 129.7, 125.9 (CH), 121.9 (C), 120.9, 117.1 (CH), 112.8 (C), 111.5 (CH), 92.4, 84.4 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2928 (w), 2216 (w), 1721 (w), 1558 (m), 1493 (m), 1386 (w), 1335 (m), 1116 (w), 1061 (m), 1013 (w), 827 (m), 791 (m), 731 (s), 676 (s), 621 (s), 571 (s), 483 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 [M^+] (100), 249 (55), 248 (22), 224 (5), 223 (6), 222 (5), 216 (3), 205 (16), 179 (3). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ [M^+] 250.05592, gefunden 250.05594.

3-[Naphth-1-ylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8k): **7** (0.350 g, 1.570 mmol) und



1-Naphthylacetylen (0.364 ml, 2.350 mmol) lieferten **8k** als weißen Feststoff in 99 % Ausbeute (0.458 g), Smp 121 – 122 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 9.00 (s, 2H, CH), 8.27 – 8.23 (m, 1H, CH), 7.90 – 7.85 (m, 2H, CH), 7.78 – 7.74 (m, 1H, CH), 7.58 – 7.50 (m, 2H, CH), 7.47 – 7.44 (m, 1H, CH), 7.45 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.18 – 7.05 (m, 1H, CH), 6.46 (t, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 133.2, 133.2 (C), 131.1, 129.8, 128.5, 127.2, 126.8, 126.2, 125.3, 121.0 (CH), 120.0 (C), 111.6 (CH), 95.6, 88.7 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3043 (w), 2206 (w), 1556 (w), 1494 (m), 1388 (w), 1340 (m), 1179 (w), 1063 (m), 1019 (w), 832 (m), 803 (s), 777 (s), 728 (s), 672 (m), 620 (m), 560 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293 [M^+] (100), 292 (50), 291 (11), 266 (6), 265 (8), 264 (7), 238 (3), 200 (6), 174 (2), 146 (6), 132 (5). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2$ [M^+] 293.10732, gefunden 293.10668.

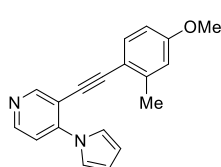
3-[(4-Methoxyphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8l): **7** (0.350 g, 1.569 mmol) und



4-Methoxyphenylacetylen (0.311 g, 2.353 mmol) lieferten **8l** als gelben Feststoff in 95 % Ausbeute (0.408 g), Smp. 89 – 90 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (bs, 2H, CH), 7.45 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH), 7.45 (t, 3J = 2.0 Hz, 2H, CH), 7.31 (bs, 1H, CH), 6.89 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, CH), 6.41 (t, 3J = 2.0 Hz, 2H, CH), 3.83 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 160.5

(C), 133.3, 120.9 (CH), 114.5 (C), 114.4, 111.5 (CH), 97.5, 82.9 (C), 55.5 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3035 (w), 2933 (w), 2218 (m), 1559 (m), 1504 (s), 1338 (m), 1290 (m), 1247 (s), 1174 (m), 1067 (m), 1020 (s), 826 (s), 732 (s), 686 (s), 326 (m), 542 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 [M⁺] (100), 273 (8), 259 (36), 232 (8), 231 (46), 230 (38), 229 (34), 205 (10), 204 (9), 203 (12), 151 (7), 137 (12). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für C₁₈H₁₄N₂O [M⁺] 274.11006, gefunden 274.10990.

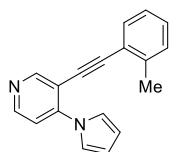
3-[(4-Methoxy-2-methylphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8m): **7** (0.300 g,



1.350 mmol) und 4-Methoxy-2-methylphenylacetylen (0.295 g, 2.017 mmol) lieferten **8m** als gelben Feststoff in 91 % Ausbeute (0.356 g), Smp 77 – 78 °C. ¹H NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 8.90 (s, 1H, CH), 8.20 (s, 1H, CH), 7.35 – 7.15 (m, 3H, CH), 6.54 – 6.31 (m,

5H, CH), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (62.9 MHz, C₆D₆): δ = 160.7 (C), 155.5, 149.7 (CH), 146.6, 142.6 (C), 133.9, 121.0, 117.3, 115.7 (CH), 115.0, 113.8 (C), 111.8, 111.3 (CH), 96.4, 87.2 (C), 54.8 (OCH₃), 21.0 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2202 (w), 1725 (w), 1602 (w), 1560 (m), 1491 (m), 1341 (w), 1276 (w), 1237 (s), 1022 (w), 846 (w), 815 (s), 726 (s), 688 (m), 576 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 [M⁺] (100), 287 (77), 273 (9), 272 (15), 271 (8), 257 (6), 256 (9), 255 (10), 246 (7), 245 (40), 244 (23), 243 (39), 242 (15), 230 (10), 229 (10), 218 (7), 217 (6), 216 (5), 205 (5), 151 (6). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für C₁₉H₁₆ON₂ [M⁺] 288.12571, gefunden 288.12528.

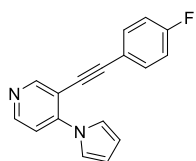
3-[2-Tolylacetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8n): **7** (0.350 g, 1.569 mmol) und



2-Tolylacetylene (0.274 g, 2.353 mmol) lieferten **8n** als weißen Feststoff in 88 % Ausbeute (0.355 g), Smp. 169 – 170 °C. ¹H NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 9.13 (s, 1H, CH), 8.47 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH), 7.66 – 7.63 (m,

1H, CH), 7.42 (pt, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.21 – 7.13 (m, 2H, CH), 6.79 (d, ³J = 5.4 Hz, 1H, CH), 6.58 (pt, ³J = 2.2 Hz, 2H, CH), 2.52 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (62.9 MHz, C₆D₆): δ = 155.6, 150.0 (CH), 146.8, 140.7 (C), 132.4, 129.9, 129.2, 126.0 (CH), 122.7 (C), 121.0, 117.2 (CH), 113.2 (C), 111.4 (CH), 96.0, 88.5 (C), 22.7 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2213 (w), 1709 (w), 1559 (s), 1499 (s), 1391 (m), 1339 (s), 1063 (s), 1018 (s), 837 (m), 723 (s), 570 (m), 450 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 [M⁺] (51), 257 (100), 256 (38), 255 (33), 242 (8), 231 (8), 230 (5), 163 (6). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für C₁₈H₁₃N₂ [M-H]⁺ 257.10732, gefunden 257.10738.

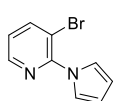
3-[(4-Fluorphenyl)acetylen]-4-(pyrrol-1-yl)pyridin (8o): **7** (0.350 g, 1.569 mmol) und



4-Fluorphenylacetylen (0.283 g, 2.354 mmol) lieferten **8o** als weißen Feststoff in 86 % Ausbeute (0.351 g), Smp. 239 – 240 °C.

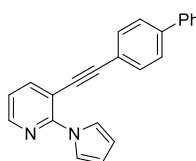
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.82 (s, 1H, CH), 8.55 (d, 3J = 5.6 Hz, 1H, CH), 7.52 – 7.46 (m, 2H, CH), 7.39 (pt, 3J = 2.1 Hz, 2H, CH), 7.28 (d, 3J = 5.6 Hz, 1H, CH), 7.10 – 7.03 (m, 2H, CH), 6.42 (pt, 3J = 2.1 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 163.1 (d, 1J = 251.1 Hz, C), 154.7, 149.2 (CH), 147.5 (C), 133.7 (d, 3J = 8.5 Hz, CH), 120.9 (CH), 118.5 (d, 4J = 3.6 Hz, C), 117.3 (CH), 116.0 (d, 2J = 22.2 Hz, CH), 112.9 (C), 111.5 (CH), 96.0, 83.9 (C). ^{19}F NMR (235 MHz, CDCl_3): δ = -109.2 (F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3132 (w), 2221 (w), 1563 (m), 1499 (s), 1392 (m), 1348 (s), 1230 (s), 1153 (m), 1061 (s), 1017 (m), 968 (w), 924 (w), 826 (s), 721 (s), 618 (m), 577 (m), 559 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262 [M^+] (100), 261 (64), 260 (31), 236 (10), 235 (5), 234 (8), 208 (6), 207 (7), 168 (11). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FN}_2$ [M^+] 262.09008, gefunden 262.08956.

3-Brom-2-(pyrrol-1-yl)pyridin (10): Die Reaktion ausgehend von **9** (1.00 g, 5.78 mmol)



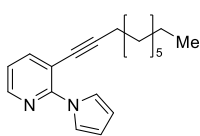
lieferte **10** als weißen Feststoff in 81 % Ausbeute (1.04 g). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.44 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH), 8.02 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH), 7.42 – 7.33 (m, 2H, CH), 7.11 (dd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH), 6.40 – 6.31 (m, 2H, CH). [^1H NMR entspricht den Literaturangaben]^[80a]

3-[(4-Phenylphenyl)acetylen]-2-(pyrrol-1-yl)pyridin (11h): **10** (0.300 g, 1.352 mmol) und



4-Phenylphenylacetylen (0.362 g, 2.030 mmol) lieferten **11h** in 94 % Ausbeute (0.405 g), Smp. 159 – 160 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.41 (s, 2H, CH), 7.98 – 7.92 (m, 1H, CH), 7.78 – 7.76 (m, 1H, CH), 7.56 – 7.51 (m, 4H, CH), 7.42 – 7.30 (m, 5H, CH), 6.31 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 143.8, 142.1, 142.0, 140.3, 140.2 (C), 133.1, 132.0, 129.1, 128.0, 127.34, 127.3, 127.2, 121.5, 120.9, 110.7, 110.3 (CH), 82.0, 74.8 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 1560 (m), 1470 (s), 1435 (s), 1333 (m), 1312 (m), 1055 (m), 1007 (m), 926 (w), 841 (w), 803 (w), 762 (m), 724 (s), 692 (s), 620 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 [M^+] (100), 319 (38), 318 (22), 317 (8), 316 (5), 243 (5), 242 (7), 159 (5). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$ [M^+] 320.13135, gefunden 320.13150.

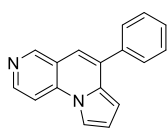
3-[Dec-1-ynyl]-2-(pyrrol-1-yl)pyridin (11i): **10** (0.300 g, 1.352 mmol) und 1-Decin



(0.366 ml, 2.030 mmol) lieferten **11i** als braunen Feststoff in 79 % Ausbeute (0.297 g), Smp. 70 – 71 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.12 (pt, ³J = 2.3 Hz, 2H, CH), 8.03 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.9

Hz, 1H, CH), 7.44 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH), 6.44 (pt, ³J = 2.3 Hz, 2H, CH), 6.36 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1H, CH), 2.14 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH), 1.40 – 1.20 (m, 12H, CH₂), 0.90 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 151.7 (C), 147.5, 143.3, 120.9, 119.8, 110.6 (CH), 110.5 (C), 97.9, 77.8 (C), 32.2, 29.6, 29.5, 29.3, 28.6, 23.1, 19.9 (CH₂), 14.4 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 2923 (m), 2853 (m), 1561 (w), 1475 (m), 1435 (m), 1337 (w), 1074 (w), 1019 (w), 926 (w), 796 (w), 725 (s), 617 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 280 [M⁺] (8), 279 (7), 223 (5), 209 (9), 196 (8), 195 (28), 194 (5), 193 (7), 183 (15), 182 (100), 181 (40), 169 (9), 168 (10), 155 (8). HRMS (EI): Berechnet für C₁₉H₂₄N₂ [M⁺] 280.19395, gefunden 280.19384.

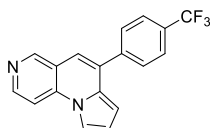
6-[Phenyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12a): **8a** (0.100 g, 0.410 mmol) lieferte **12a**



als weißen Feststoff in 55 % Ausbeute (0.055 g), Smp. 217 – 218 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 – 8.97 (s, 1H, CH), 8.62 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.95 – 7.94 (m, 1H, CH), 7.79 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.71 – 7.68 (m, 2H, CH), 7.53 – 7.47 (m, 3H, CH), 7.05 – 7.03 (m, 1H, CH), 6.93 – 6.91 (m, 1H, CH), 6.75 – 6.72 (m, 1H, CH). ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 149.2, 145.4 (CH), 138.2, 138.1, 135.5, 131.6 (C), 129.0, 129.0, 128.5 (CH), 120.6 (C), 115.2, 114.8, 114.0, 109.1, 105.9 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 1673 (w), 1602 (m), 1492 (w), 1258 (s), 1231 (s), 1169 (s), 1035 (s), 816 (w), 766 (m), 697 (m), 631 (s), 573 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 [M⁺] (100), 243 (33), 242 (17), 216 (5), 215 (4), 189 (4), 163 (2). HRMS (EI): Berechnet für C₁₇H₁₂N₂ [M⁺] 244.09950, gefunden 244.09913.

6-[4-Trifluormethylphenyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12b): **8b** (0.200 mg,

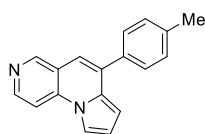


0.640 mmol) lieferte **12b** als weißen Feststoff in 25 % Ausbeute (0.049 g), Smp 110 – 111 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.79 (s,

1H, CH), 8.46 (d, ³J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.44 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 7.35 – 7.33 (m, 1H, CH), 7.32 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 6.88 (d, ³J = 5.8 Hz, 1H, CH), 6.67 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.46 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH), 6.39 (s, 1H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 151.3, 148.0 (CH), 142.3, 137.3, 132.7, 130.7 (C), 130.5 (q, ²J = 32.4 Hz, C), 128.9 (CH), 125.8 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 125.0 (q, ¹J = 272.1 Hz,

CF₃), 119.8 (C), 116.0, 114.4, 113.8, 108.3, 104.9 (CH). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -62.06 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3106 (w), 3026 (w), 1616 (w), 1600 (m), 1500 (w), 1625 (w), 1370 (w), 1322 (s), 1165 (m), 1096 (s), 1066 (s), 1015 (m), 830 (s), 712 (s), 689 (s), 614 (m), 567 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 [M⁺] (100), 311 (20), 293 (4), 243 (7), 242 (10), 214 (3). HRMS (EI): Berechnet für C₁₈H₁₁N₂F₃ [M⁺] 312.08688, gefunden 312.08676.

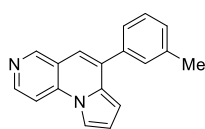
6-[4-Tolyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12e): **8e** (0.150 g, 0.580 mmol) lieferte **12e**



als weißen Feststoff in 50 % Ausbeute (0.074 g), Smp. 130 – 131 °C.

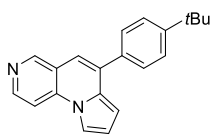
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.93 (s, 1H, CH), 8.57 (d, ³J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.90 (s, 1H, CH), 7.83 (d, ³J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH), 7.26 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, CH), 6.97 – 6.95 (m, 1H, CH), 6.90 – 6.88 (m, 1H, CH), 6.71 – 6.70 (m, 1H, CH), 2.38 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.3, 143.3 (CH), 139.2, 138.9, 136.3, 134.9, 131.8 (C), 129.8, 128.3 (CH), 121.0 (C), 115.9, 114.4, 114.1, 109.6, 106.6 (CH), 21.6 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1600 (m), 1496 (m), 1424 (w), 1367 (w), 1254 (s), 1161 (s), 1133 (m), 1028 (s), 808 (s), 712 (m), 635 (s), 559 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 [M⁺] (100), 257 (12), 243 (4), 242 (9), 202 (2), 129 (2), 128 (9). HRMS (ESI): Berechnet für C₁₈H₁₅N₂ [M+H]⁺ 259.12352, gefunden 259.12432.

6-[3-Tolyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12f): **8f** (0.150 g, 0.580 mmol) lieferte **12f** als

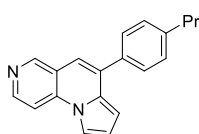


weißen Feststoff in 51 % Ausbeute (0.076 g), Smp. 125 – 126 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.80 (s, 1H, CH), 8.45 (d, ³J = 5.7 Hz, 1H, CH), 7.41 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH), 7.38 – 7.36 (m, 2H, CH), 7.20 (pt, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH), 7.05 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.91 (d, ³J = 5.7 Hz, 1H, CH), 6.71 – 6.67 (m, 2H, CH), 6.58 (s, 1H, CH), 2.19 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 151.1, 147.5 (CH), 139.0, 138.4, 137.1, 134.5, 131.6 (C), 129.4, 129.3, 128.8, 125.9 (CH), 120.3 (C), 115.3, 114.3, 113.5, 108.3, 105.1 (CH), 21.4 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3029 (w), 2919 (w), 1732 (w), 1597 (m), 1484 (m), 1414 (w), 1363 (w), 1302 (w), 1202 (w), 1131 (w), 1037 (w), 851 (w), 810 (m), 787 (s), 709 (s), 645 (w), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 [M⁺] (100), 257 (16), 256 (5), 255 (9), 243 (6), 242 (13), 229 (2), 214 (2), 202 (2). HRMS (EI): Berechnet für C₁₈H₁₄N₂ [M⁺] 258.11515, gefunden 258.11553.

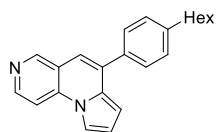
6-[4-*tert*-Butylphenyl]pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin (12g): 8g (0.200 g, 0.670 mmol)

lieferte **12g** als weißen Feststoff in 41 % Ausbeute (0.082 g), Smp. 70 – 71 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.94 (s, 1H, CH), 8.59 (d, 3J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.89 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 7.89 (d, 3J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.66 – 7.62 (m, 2H, CH), 7.55 – 7.50 (m, 2H, CH), 7.00 (s, 1H, CH), 6.87 (dd, 3J = 3.0 Hz, 3J = 3.8 Hz, 1H, CH), 6.73 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 1.40 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 151.8 (C), 150.5, 146.7 (CH), 137.4, 135.4, 134.6, 131.5 (C), 128.1, 125.8 (CH), 120.4 (C), 114.9, 114.6, 113.5, 108.6, 105.3 (CH), 34.9 (C), 31.5 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2865 (w), 1597 (m), 1491 (m), 1421 (w), 1361 (m), 1267 (w), 1178 (w), 1108 (w), 1037 (w), 908 (w), 830 (s), 809 (m), 714 (s), 701 (s), 621 (w), 542 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 [M^+] (100), 286 (18), 285 (81), 284 (5), 270 (11), 269 (10), 268 (7), 257 (21), 256 (6), 255 (15), 243 (12), 242 (14), 214 (3), 143 (6), 128 (28). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M^+] 300.39690, gefunden 300.39686.

6-[4-*n*-Propylphenyl]pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin (12h): 8h (0.130 g, 0.450 mmol)

lieferte **12h** als gelben Feststoff in 53 % Ausbeute (0.068 g), Smp. 90 – 91 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.79 (s, 1H, CH), 8.44 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 7.53 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH), 7.37 (dd, 3J = 2.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 7.13 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, CH), 6.92 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 6.72 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 6.68 (dd, 3J = 3.8 Hz, 3J = 2.9 Hz, 1H, CH), 6.60 (s, 1H, CH), 2.50 (t, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 1.59 (tq, 3J = 7.6 Hz, 3J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 0.90 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 151.1, 147.4 (CH), 143.1, 137.1, 136.4, 134.4, 131.6 (C), 129.0, 128.6 (CH), 120.3 (C), 115.2, 114.3, 113.5, 108.2, 105.1 (CH), 38.1, 24.9 (CH_2), 14.0 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2926 (w), 2868 (w), 1596 (m), 1489 (m), 1422 (m), 1364 (w), 1302 (w), 1177 (w), 829 (m), 808 (s), 713 (s), 700 (s), 568 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 [M^+] (100), 258 (13), 257 (66), 256 (11), 255 (25), 243 (6), 242 (8), 229 (3), 228 (3), 202 (2). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ [M^+] 286.14645, gefunden 286.14708.

6-[4-*n*-Hexylphenyl]pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin (12i): **8i** (0.150 g, 0.460 mmol)

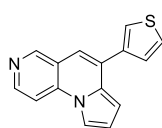


lieferte **12i** als gelbes Öl in 45 % Ausbeute (0.067 g).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.79 (s, 1H, CH), 8.44 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.55 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH), 7.37 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.3

Hz, 1H, CH), 7.17 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH), 6.91 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 6.73 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 6.69 (pt, 3J = 3.8 Hz, 1H, CH), 6.61 (s, 1H, CH), 2.57 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H, CH_2), 1.62 – 1.58 (m, 2H, CH_2), 1.34 – 1.24 (m, 6H, CH_2), 0.90 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 151.1, 147.4 (CH), 143.4, 137.1, 136.4, 134.4, 131.6 (C), 129.0, 128.7 (CH), 120.3 (C), 115.2, 114.3, 113.5, 108.3, 105.1 (CH), 36.2, 32.2, 31.9, 29.4, 23.1 (CH_2), 14.4 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2923 (s), 2853 (m), 1597 (m), 1491 (m), 1422 (m), 1365 (w), 1303 (w), 1176 (w), 1037 (w), 828 (s), 810 (s), 714 (s), 702 (s), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 [M^+] (100), 271 (5), 270 (3), 258 (13), 257 (53), 256 (10), 255 (22), 243 (4), 242 (7), 229 (3), 228 (3). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ [M^+] 328.19340, gefunden 328.19321.

6-[Thiophen-3-yl]pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin (12j): **8j** (0.115 g, 0.460 mmol) lieferte

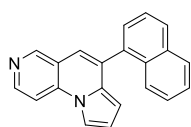


12j als weißen Feststoff in 72 % Ausbeute (0.082 g), Smp. 234 – 235 °C.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.76 (s, 1H, CH), 8.43 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 7.34 (dd, 3J = 2.8 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.26 (dd, 3J = 5.0 Hz,

4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 7.19 (dd, 4J = 3.0 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 6.97 (dd, 3J = 5.0 Hz, 4J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.88 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 6.70 – 6.66 (m, 2H, CH), 6.59 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 151.0, 147.5 (CH), 139.3, 137.0, 131.1, 128.9 (C), 127.9, 126.0, 123.6 (CH), 120.0 (C), 114.9, 114.2, 113.5, 108.2, 105.0 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1422 (w), 1357 (w), 1258 (s), 1230 (s), 1171 (s), 1034 (s), 838 (w), 785 (m), 706 (s), 636 (s), 570 (m), 540 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 [M^+] (100), 249 (18), 248 (9), 223 (3), 222 (2), 205 (10), 204 (2), 203 (3), 178 (3), 151 (2). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ [M^+] 250.05592, gefunden 250.05610.

6-[Naphth-1-yl]pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridin (12k): **8k** (0.200 g, 0.680 mmol) lieferte



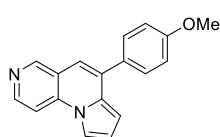
12k als weißen Feststoff in 51 % Ausbeute (0.100 g), Smp. 103 –

104 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.96 (s, 1H, CH), 8.64 – 8.66 (m, 1H, CH), 7.97 – 7.90 (m, 3H, CH), 7.84 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, CH),

7.74 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 7.62 – 7.47 (m, 3H, CH), 7.41 – 7.34 (m, 1H, CH), 7.08 (s,

1H, CH), 6.79 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, 1H, CH), 6.20 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.7$, 147.2 (CH), 137.6, 135.8, 133.9, 133.2, 132.5, 131.8 (C), 128.8, 128.5, 127.1, 126.3, 126.2, 125.9, 125.5 (CH), 120.0 (C), 116.9, 114.6, 113.3, 108.6, 105.5 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3042$ (w), 1598 (w), 1489 (w), 1416 (w), 1364 (w), 1299 (w), 1197 (w), 1030 (m), 906 (m), 854 (w), 800 (m), 774 (s), 712 (s), 664 (m), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 [M^+] (100), 293 (93), 292 (54), 291 (12), 290 (6), 265 (6), 264 (6), 238 (4). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 295.12352, gefunden 295.12336.

6-[4-Methoxyphenyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12l): **8l** (0.175 g, 0.640 mmol)

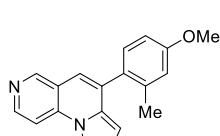


lieferte **12l** als weißen Feststoff in 78 % Ausbeute (0.136 g), Smp.

137 – 138 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.97$ (s, 1H, CH), 8.62 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, CH), 7.95 (dd, $^3J = 3.1$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH),

7.83 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1H, CH), 7.64 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, CH), 7.04 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, CH), 7.00 (s, 1H, CH), 6.93 (dd, $^3J = 3.1$ Hz, $^3J = 3.8$ Hz, 1H, CH), 6.74 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH), 3.90 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.1$ (C), 150.4, 146.6 (CH), 137.4, 134.4, 131.7 (C), 130.8, 129.6 (CH), 120.4 (C), 114.6, 114.5, 114.3, 113.6 (CH), 108.6 (C), 105.2 (CH), 55.5 (OCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1599$ (w), 1493 (w), 1366 (w), 1249 (s), 1232 (s), 1170 (s), 1109 (w), 1036 (s), 1019 (s), 829 (m), 806 (m), 714 (w), 681 (s), 636 (s), 568 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 [M^+] (100), 259 (19), 231 (21), 230 (17), 29 (20), 205 (9), 203 (7), 176 (5). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 275.11844, gefunden 275.12061.

6-[4-Methoxy-2-methylphenyl]pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridin (12m): **8m** (0.150 g,



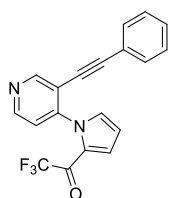
0.520 mmol) lieferte **12m** als gelben Feststoff in 73 % Ausbeute

(0.109 g), Smp. 92 – 93 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.80$ (s, 1H, CH), 8.47 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 1H, CH), 7.42 (dd, $^3J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.3$

Hz, 1H, CH), 7.22 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH), 7.01 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 1H, CH), 6.87 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, CH), 6.75 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, CH), 6.67 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, 1H, CH), 6.49 (s, 1H, CH), 6.32 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1H, CH), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.1$ (C), 150.9, 147.4 (CH), 138.1, 137.3, 134.1, 132.5, 131.1 (C), 130.6 (CH), 120.1 (C), 116.3, 116.3, 114.4, 113.4, 111.5, 108.4, 105.2 (CH), 54.9 (OCH_3), 20.1 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2951$ (w), 2921 (w), 1601 (m), 1491 (m), 1421 (w), 1364 (w), 1250 (s), 1232 (s), 1167 (s), 1113 (w), 1033 (s), 811

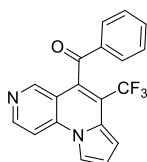
(m), 718 (w), 701 (m), 632 (s), 571 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 [M^+] (99), 287 (100), 273 (6), 272 (8), 256 (5), 255 (7), 245 (8), 244 (12), 243 (25), 242 (13), 229 (7), 205 (3). HRMS (EI): Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2$ [M^+] 288.12511, gefunden 288.12571.

3-[Phenylacetylen]-4-(2-trifluoracetylpyrrol-1-yl)pyridin (13a): Die Reaktion von **8a**



(0.100 g, 0.410 mmol) lieferte **13a** als weißen Feststoff in 89 % Ausbeute (0.124 g). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.77 (s, 1H, CH), 8.56 (d, 3J = 5.2 Hz, 1H, CH), 7.37 – 7.35 (m, 1H, CH), 7.22 – 7.13 (m, 6H, CH), 7.14 (dd, 3J = 2.6 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH), 6.47 (dd, 3J = 4.2 Hz, 3J = 2.6 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 169 (q, 2J = 36.2 Hz, C), 153.3, 149.5 (CH), 147.9 (C), 133.7, 131.6, 129.2, 128.4 (CH), 125.8 (C), 124.5 (q, 4J = 3.8 Hz, CH), 121.7 (C), 121.0 (CH), 118.5 (C), 116.7 (q, 1J = 290.4 Hz, C), 112.2 (CH), 97.1, 81.5 (C). ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = -71.7 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2217 (w), 1917 (w), 1811 (w), 1731 (m), 1484 (s), 1474 (m), 1450 (m), 1339 (m), 1247 (w), 1101 (m), 1021 (s), 759 (m), 711 (s), 613 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 [M^+] (100), 339 (71), 273 (5), 272 (11), 271 (67), 270 (9), 264 (22), 263 (74), 262 (9), 251 (5), 244 (13), 243 (64), 242 (97), 241 (24), 215 (12), 214 (11), 188 (6). HRMS (EI): Berechnet für $C_{19}H_{11}F_3N_2O$ [M^+] 340.08180, gefunden 340.08144.

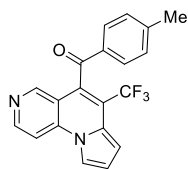
5-[Benzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen (14a): **8a** (0.100 g,



0.409 mmol) lieferte **14a** als weißen Feststoff in 77 % Ausbeute (0.107 g), Smp. 149 – 150 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.84 (s, 1H, CH), 8.30 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 7.75 – 7.72 (m, 2H, CH), 7.18 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH), 7.04 (tt, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 6.94 – 6.89 (m, 2H, CH), 6.85 (ddd, 3J = 3.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, J_{HF} = 2.3 Hz, 1H, CH), 6.68 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 6.61 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.6 (C), 150.4, 149.8 (CH), 137.9 (C), 137.3 (q, 3J = 1.4 Hz, C), 134.2, 129.4, 129.2 (CH), 125.0 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.7 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.7 (q, 2J = 33.2 Hz, C), 116.7 (C), 115.5, 114.4, 108.4 (CH), 107.2 (q, 4J = 2.2 Hz, CH) [ein quartäres C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.4 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1667 (m), 1583 (m), 1439 (w), 1373 (m), 1229 (m), 1196 (m), 1121 (s), 1109 (s), 1044 (s), 825 (m), 711 (s), 684 (s), 604 (m), 549 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 [M^+] (100), 321 (4), 312 (9), 264 (5), 263

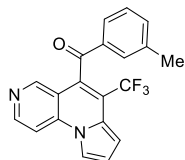
(33), 236 (6), 235 (10), 215 (9), 188 (5), 185 (10), 158 (8). HRMS (EI): Berechnet für $C_{19}H_{11}F_3N_2O$ $[M]^+$ 340.08180, gefunden 340.08169.

5-[4-Methylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen (14e): 8e



(0.260 g, 1.006 mmol) lieferte **14e** als weißen Feststoff in 74 % Ausbeute (0.264 g), Smp. 162 – 163 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.87 (s, 1H, CH), 8.32 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.71 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH), 7.27 – 7.25 (m, 1H, CH), 6.86 – 6.84 (m, 1H, CH), 6.79 – 6.75 (m, 3H, CH), 6.63 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.1 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.3 (C), 150.5, 149.9 (CH), 145.5, 138.0 (C), 135.0 (q, 3J = 1.4 Hz, C), 130.0, 129.7 (CH), 125.0 (q, 3J = 1.7 Hz, C), 123.8 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.6 (q, 2J = 33.1 Hz, C), 116.7 (C), 115.5, 114.5, 108.5 (CH), 107.1 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 21.4 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.4 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3038 (w), 1669 (m), 1590 (m), 1440 (m), 1371 (m), 1228 (w), 1195 (m), 1152 (s), 1122 (s), 1043 (m), 1018 (m), 876 (w), 814 (m), 743 (m), 708 (s), 603 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 $[M^+]$ (100), 335 (6), 334 (10), 333 (5), 319 (15), 263 (10), 235 (14), 167 (5). HRMS (EI): Berechnet für $C_{20}H_{13}F_3N_2O$ $[M^+]$ 354.09745, gefunden 354.09689.

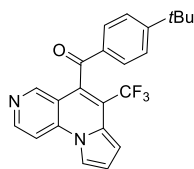
5-[3-Methylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen (14f): 8f



(0.150 g, 0.581 mmol) lieferte **14f** als weißen Feststoff in 80 % Ausbeute (0.163 g), Smp. 178 – 179 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.90 (s, 1H, CH), 8.35 (d, 3J = 5.4 Hz, 1H, CH), 7.92 (s, 1H, CH), 7.52 (d, 3J = 7.1 Hz, 1H, CH), 7.29 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.19 (s, 1H, CH), 6.95 – 6.89 (m, 1H, CH), 6.88 – 6.86 (m, 1H, CH), 6.82 (d, 3J = 5.7 Hz, 1H, CH), 6.65 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 1.92 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.9 (C), 150.4, 149.9 (CH), 139.3, 138.0, 137.4 (C), 135.3, 129.5, 129.4 (CH), 128.3 (q, 3J = 3.1 Hz, C), 127.4 (CH), 124.9 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.8 (d, 1J = 274.8 Hz, C), 118.6 (q, 2J = 33.1 Hz, C), 116.7 (C), 115.5, 114.6, 108.6 (CH), 107.2 (q, 5J = 2.2 Hz, CH), 21.0 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.4 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 1667 (w), 1591 (w), 1439 (w), 1370 (m), 1247 (m), 1167 (m), 1123 (s), 1050 (m), 1026 (m), 819 (m), 742 (m), 711 (s), 681 (m), 612 (w), 485 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 $[M^+]$ (100), 337 (5), 334 (15), 326 (11), 319 (25), 285 (6), 264 (7), 263 (27), 235 (73), 215 (31), 214 (7),

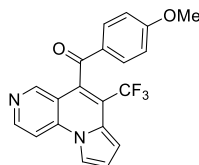
208 (8), 189 (10), 188 (14), 185 (11), 184 (16), 168 (9), 167 (7). HRMS (EI): Berechnet für $C_{20}H_{13}F_3N_2O$ $[M^+]$ 354.09745, gefunden 354.09739.

5-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen (14g): 8g

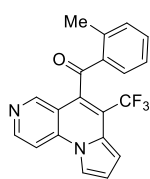


(0.340 g, 1.132 mmol) lieferte **14g** als gelben Feststoff in 78 % Ausbeute (0.347 g), Smp. 170 – 171 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.88 (s, 1H, CH), 8.32 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.80 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.29 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH), 7.13 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 6.88 – 6.83 (m, 1H, CH), 6.81 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 6.64 (dd, 3J = 4.0 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 1.06 (s, 9H, CH_3) [ein quartäres C nicht sichtbar]. ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.3, 158.1 (C), 150.5, 149.9 (CH), 138.0 (C), 134.9 (q, 3J = 1.4 Hz, C), 129.6, 126.3 (CH), 124.9 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.7 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.5 (q, 2J = 33.1 Hz, C), 116.7 (C), 115.5, 114.5, 108.5 (CH), 107.1 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 35.1 (C), 30.8 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.4 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 1666 (w), 1589 (w), 1439 (w), 1372 (m), 1239 (w), 1166 (s), 1127 (s), 1107 (s), 1043 (m), 814 (m), 793 (m), 704 (s), 609 (m), 546 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 $[M^+]$ (100), 382 (9), 381 (38), 320 (7), 319 (21), 263 (9), 235 (18), 191 (5), 176 (10), 161 (52). HRMS (EI): Berechnet für $C_{23}H_{19}F_3N_2O$ $[M^+]$ 396.14440, gefunden 396.14418.

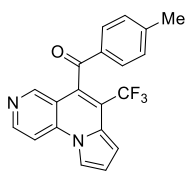
5-[4-Methoxybenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-*a*][1,6]naphthyridinen (14l): 8l



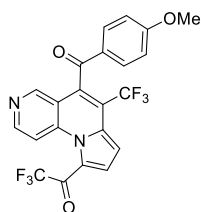
(0.320 g, 1.166 mmol) lieferte **14l** als gelben Feststoff in 49 % Ausbeute (0.211 g), Smp. 182 – 183 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.93 (s, 1H, CH), 8.34 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.74 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.26 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH), 6.89 – 6.86 (m, 1H, CH), 6.78 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 6.64 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.48 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 3.13 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 192.0, 164.7 (C), 150.6, 149.9 (CH), 138.0 (C), 131.9 (CH), 130.6 (q, J = 1.4 Hz, C), 128.6 (q, 3J = 3.1 Hz, C), 125.1 (q, J = 1.7 Hz, C), 123.8 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.5 (q, 2J = 33.0 Hz, C), 116.8 (C), 115.5, 114.6, 114.4, 108.5 (CH), 107.1 (q, 4J = 2.3 Hz, CH), 55.0 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.5 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1664 (w), 1590 (m), 1372 (w), 1262 (m), 1238 (m), 1153 (s), 1123 (s), 1021 (m), 812 (m), 748 (w), 703 (s), 601 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 $[M^+]$ (83), 336 (5), 335 (20), 235 (9), 185 (6), 135 (100), 107 (8). HRMS (EI): Berechnet für $C_{20}H_{13}F_3N_2O_2$ $[M^+]$ 370.09236, gefunden 370.09300.

5-[2-Methylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen (14n): 8n

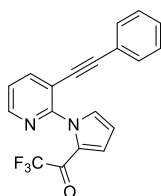
(0.150 g, 0.423 mmol) lieferte **14n** als weißen Feststoff in 74 % Ausbeute (0.151 g), Smp. 172 – 173 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.87 (s, 1H, CH), 8.32 (d, 3J = 5.8 Hz, 1H, CH), 7.30 – 7.27 (m, 1H, CH), 7.20 (dd, 3J = 3.0 Hz, 3J = 1.1 Hz, 1H, CH), 6.96 – 6.92 (m, 2H, CH), 6.84 – 6.82 (m, 1H, CH), 6.74 – 6.69 (m, 2H, CH), 6.60 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 2.76 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.9 (C), 150.4, 149.9 (CH), 139.3, 138.0, 137.4 (C), 135.3, 129.5, 129.2 (CH), 128.3 (q, 3J = 3.1 Hz, C), 127.4 (CH), 124.9 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.8 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.6 (q, 2J = 33.1 Hz, C), 116.7 (C), 115.5, 114.6, 108.6 (CH), 107.2 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 21.0 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.4 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3150 (w), 2968 (w), 1662 (m), 1589 (m), 1437 (w), 1371 (w), 1197 (s), 1156 (s), 1124 (s), 1038 (m), 820 (s), 742 (s), 711 (s), 681 (w), 608 (w), 479 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 [M^+] (100), 335 (6), 334 (8), 333 (12), 325 (15), 319 (8), 287 (11), 286 (20), 285 (86), 263 (8), 255 (6), 235 (14), 215 (5), 143 (7). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 354.09745, gefunden 354.09765.

5-[4-Fluorobenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,6]naphthyridinen (14o): 8o

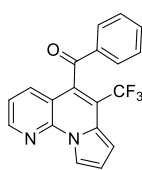
(0.150 g, 0.572 mmol) lieferte **14o** als braunen Feststoff in 81 % Ausbeute (0.166 g), Smp. 173 – 174 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.75 (s, 1H, CH), 8.33 (d, 3J = 5.6 Hz, 1H, CH), 7.56 – 7.52 (m, 2H, CH), 7.24 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH), 6.86 – 6.83 (m, 1H, CH), 6.76 (d, 3J = 5.6 Hz, 1H, CH), 6.63 (dd, 3J = 4.0 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.58 – 6.52 (m, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 192.0 (C), 166.5 (d, 1J = 256.4 Hz, C), 150.2, 149.9 (CH), 137.9 (C), 133.6 (q, 3J = 1.3 Hz, C), 132.1 (d, 3J = 9.7 Hz, CH), 127.6 (d, 4J = 3.0 Hz, C), 124.8 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.6 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 118.7 (q, 2J = 33.2 Hz, C), 116.38 (d, 2J = 22.3 Hz, CH), 116.4 (C), 115.6, 114.5, 108.4 (CH), 107.3 (q, 3J = 2.2 Hz, CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.5 (CF_3), -102.7 (F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1672 (m), 1593 (m), 1438 (w), 1371 (m), 1236 (m), 1196 (m), 1126 (s), 1044 (m), 878 (w), 813 (m), 703 (s), 613 (s), 498 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 358 [M^+] (100), 341 (9), 339 (7), 338 (15), 337 (15), 330 (5), 263 (15), 235 (15). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 358.07238, gefunden 358.07194.

5-[4-Methoxybenzoyl]-6-(trifluormethyl)-(9-trifluoracetyl)-pyrrolo[1,2-

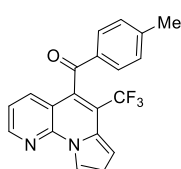
a][1,6]naphthyridinen (15I): **8I** (0.100 g, 0.365 mmol), TFA (15 Äq.) und *p*TSA (10 Äq.) lieferten **15I** als weißen Feststoff in 65 % Ausbeute (0.110 g), Smp. 210 – 211 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 9.01 (s, 1H, CH), 8.36 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.72 (d, ³J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.65 – 7.61 (m, 2H, CH), 7.48 (dq, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, CH), 6.54 (dq, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, CH), 6.49 – 6.46 (m, 2H, CH), 3.09 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 190.5 (C), 169.0 (q, ²J = 35.6 Hz, C), 165.0 (C), 151.0, 150.1 (CH), 138.5 (C), 137.3 (q, ³J = 2.7 Hz, C), 136.5 (C) 131.9 (CH), 130.9 (q, ⁴J = 4.2 Hz, CH), 129.9 (q, ³J = 1.4 Hz, C), 124.3 (C), 123.1 (q, ¹J = 275.2 Hz, C), 118.1 (q, ¹J = 291.2 Hz, C), 117.7 (C), 117.3 (q, ²J = 33.8 Hz, C), 114.8, 113.9 (CH), 108.3 (q, ⁴J = 2.6 Hz, CH), 55.0 (CH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -57.8, -69.6 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3086 (w), 2924 (w), 1661 (w), 1592 (m), 1512 (w), 1379 (w), 1262 (m), 1191 (m), 1162 (s), 1131 (s), 1089 (s), 1021 (s), 918 (m), 873 (m), 816 (m), 739 (m), 686 (m), 604 (m). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 466 [M⁺] (78), 447 (6), 446 (8), 431 (12), 398 (26), 397 (100), 369 (6), 349 (8), 262 (15), 234 (6), 214 (5), 207 (5). HRMS (EI): Berechnet für C₂₂H₁₂F₆N₂O₃ [M⁺] 466.07521, gefunden 466.07513.

3-[Phenylacetylen]-2-(2-trifluoracetylpyrrol-1-yl)pyridin (16a): 11a (0.100 g,

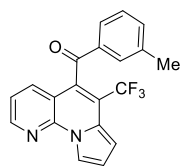
0.409 mmol) lieferte **16a** als weißen Feststoff in 86 % Ausbeute (0.119 g). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.40 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH), 7.86 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH), 7.34 – 7.28 (m, 3H, CH), 7.22 – 7.16 (m, 5H, CH), 6.44 (dd, ³J = 2.7 Hz, ³J = 4.2 Hz, 1H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 169.5 (q, ²J = 36.0 Hz, C=O), 152.5 (C), 147.8, 141.1, 133.4, 131.7, 129.2, 128.5 (CH), 126.1 (C), 123.9 (q, ⁴J = 3.7 Hz, CH), 123.8 (CH), 121.9, 118.1 (C), 116.9 (q, ¹J = 290.3 Hz, C), 111.7 (CH), 96.1, 82.8 (C). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -71.7 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2933 (w), 2216 (w), 1919 (w), 1732 (w), 1582 (m), 1488 (s), 1452 (m), 1340 (m), 1247 (m), 1180 (w), 1105 (m), 1018 (s), 822 (m), 764 (s), 721 (s), 673 (m), 573 (w). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 340 [M⁺] (69), 339 (44), 272 (9), 271 (44), 264 (8), 263 (54), 244 (12), 243 (68), 242 (100), 241 (20), 216 (12), 215 (14), 214 (18), 189 (9), 188 (8), 159 (16). HRMS (EI): Berechnet für C₁₉H₁₁F₃N₂O [M⁺] 340.08180, gefunden 340.08129.

5-[Benzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17a): Ausgehend von

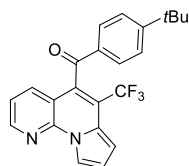
11a (0.100 g, 0.409 mmol) lieferte *Methode A 17a* als weißen Feststoff in 66 % Ausbeute (0.091 g), Smp. 151 – 152 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.64 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 8.50 (pt, J = 2.2 Hz, 1H, CH), 7.93 – 7.90 (m, 2H, CH), 7.71 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.63 (tt, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, CH), 7.51 – 7.45 (m, 2H, CH), 7.24 (dd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH), 6.98 – 6.95 (m, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 194.4 (C), 149.8 (CH), 144.1, 136.7 (C), 139.0, 134.5, 129.5, 129.0 (CH), 127.0 (q, 3J = 3.0 Hz, C), 125.0 (q, 3J = 1.7 Hz, C), 122.9 (q, 1J = 274.7 Hz, C), 129.5 (CH), 118.7 (q, 2J = 33.5 Hz, C), 115.5 (CH), 115.2 (C), 114.6 (CH), 107.3 (q, 4J = 2.2 Hz, CH). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -58.5 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1669 (m), 1581 (w), 1553 (w), 1458 (w), 1373 (m), 1220 (s), 1126 (s), 1103 (s), 1041 (m), 929 (w), 877 (w), 729 (s), 673 (m), 595 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 [M^+] (100), 312 (11), 264 (6), 263 (34), 236 (9), 235 (45), 215 (13), 208 (6), 185 (11), 166 (6), 158 (9). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 341.08962, gefunden 341.08977; berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{NaO}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 363.07157, gefunden 363.07157.

5-[4-Methylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17b): Ausgehend von

11b (0.300 g, 1.161 mmol) lieferte *Methode A 17b* in 53 % Ausbeute (0.219 g), Smp. 204 – 205 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.53 (dd, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.10 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.72 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz, CH), 7.39 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 6.96 – 6.93 (m, 1H, CH), 6.81 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz, CH), 6.68 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.32 (dd, 3J = 4.6 Hz, 3J = 8.0 Hz, 1H, CH), 1.91 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.3 (C), 149.6 (CH), 145.2, 144.3 (C), 135.9 (CH), 135.1 (q, 3J = 1.4 Hz, C), 129.9, 129.7 (CH), 125.4 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.9 (q, 1J = 274.7 Hz, C), 120.2 (CH), 118.6 (q, 2J = 33.2 Hz, C), 115.52 (C), 115.48, 114.8 (CH), 107.5 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 21.4 (CH_3) [ein quartäres C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.3 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1666 (m), 1604 (w), 1553 (w), 1372 (m), 1327 (m), 1227 (s), 1175 (s), 1151 (s), 1123 (s), 1039 (m), 931 (w), 882 (w), 732 (s), 594 (m), 476 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 [M^+] (100), 335 (3), 326 (7), 263 (15), 235 (17), 215 (3), 185 (3). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 354.09745, gefunden 354.09715.

5-[3-Methylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17c): Ausge-hend von **11c** (0.250 g, 0.968 mmol) lieferte *Methode B* **17c** in 71 %Ausbeute (0.243 g), Smp. 192 – 193 °C. ¹H NMR (300 MHz,C₆D₆): δ = 8.49 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.11 (dd, ³J = 4.6Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.94 (s, 1H, CH), 7.49 – 7.47 (m, 1H, CH), 7.41(dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 6.96 – 6.92 (m, 3H, CH), 6.68 (dd, ³J = 3.9 Hz,³J = 2.9 Hz, 1H, CH), 6.36 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH), 1.93 (s, 3H, CH₃).¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 194.0 (C), 149.7 (CH), 144.3, 139.3 (C), 137.5 (q, ³J = 1.5Hz, C), 135.9, 135.2, 129.5, 129.2 (CH), 128.2 (C), 127.5 (CH), 125.4 (q, ³J = 1.8 Hz, C),123.9 (q, ¹J = 274.7 Hz, C), 120.3 (CH), 118.7 (q, ²J = 33.1 Hz, C), 115.6 (CH), 115.5 (C),114.8 (CH), 107.6 (q, ⁴J = 2.2 Hz, CH), 21.0 (CH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -58.2(CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): = 1671 (s), 1552 (m), 1458 (w), 1374 (w), 1227 (m), 1131 (s), 1022(w), 889 (w), 729 (s), 600 (m), 485 (w). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) $\tilde{\nu}$ = 354 [M⁺] (100), 263

(21), 236 (13), 235 (80), 215 (17), 208 (9), 188 (7), 185 (21), 168 (6), 166 (9), 158 (12).

HRMS (EI): Berechnet für C₂₀H₁₃F₃N₂O [M⁺] 354.09745, gefunden 354.09712.**5-[4-tert-Butylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17d):** Aus-gehend von **11d** (0.200 g, 0.666 mmol) lieferte *Methode B* **17d** als

braunen Feststoff in 78 % Ausbeute (0.181 g), Smp. 189 – 190 °C.

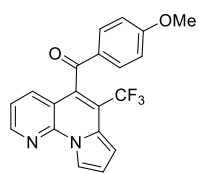
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.54 (dd, ³J = 2.9 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H,CH), 8.10 (dd, ³J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.79 (d, ³J = 8.4 Hz,2H, CH), 7.40 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.15 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH), 6.96(ddd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, *J*_{CF} = 2.3 Hz, 1H, CH), 6.69 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1H,CH), 6.29 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 4.6 Hz, 1H, CH), 1.05 (s, 9H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz,C₆D₆): δ = 193.4, 158.0 (C), 149.6 (CH), 144.3 (C), 136.0 (CH), 135.1 (C), 129.7 (CH),128.9 (C), 126.3 (CH), 125.5 (q, ³J = 1.6 Hz, C), 123.9 (q, ¹J = 274.6 Hz, C), 120.3 (CH),118.7 (q, ²J = 33.2 Hz, C), 115.6 (C), 115.5, 114.9 (CH), 107.6 (q, ⁴J = 2.2 Hz, CH), 35.1(C), 30.9 (CH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -58.3 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w),

1672 (m), 1600 (w), 1555 (w), 1458 (m), 1371 (m), 1224 (s), 1177 (s), 1158 (m), 1131 (s),

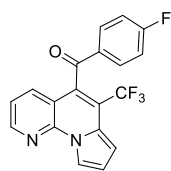
1102 (m), 1045 (w), 931 (w), 884 (w), 769 (m), 730 (s), 705 (m), 602 (w). MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 396 [M⁺] (100), 381 (12), 353 (6), 325 (4), 263 (21), 190 (7), 176 (12), 162 (8),161 (46), 146 (8). HRMS (EI): Berechnet für C₂₃H₁₉F₃N₂O [M⁺] 396.14440, gefunden

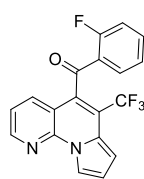
396.14417.

5-[4-Methoxybenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17e):

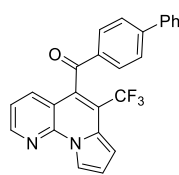
hend von **11e** (0.180 g, 0.656 mmol) lieferte *Methode B* **17e** als weißen Feststoff in 59 % Ausbeute (0.143 g), Smp. 238 – 239 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.63 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 8.50 (pt, 3J = 2.2 Hz, 1H, CH), 7.88 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.74 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.24 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH), 6.95 – 6.92 (m, 4H, CH), 3.87 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 192.9, 164.8 (C), 149.6 (CH), 144.1 (C), 136.6, 132.1 (CH), 130.0 (q, 4J = 1.5 Hz, C), 127.5 (q, 3J = 2.5 Hz, C), 125.3 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.1 (q, 1J = 274.7 Hz, C), 120.6 (CH), 118.6 (q, 2J = 33.5 Hz, C), 115.7 (CH), 115.6 (C), 114.7 (CH), 114.6 (C), 114.5 (CH), 107.4 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 55.8 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -58.8 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1650 (w), 1598 (m), 1573 (m), 1554 (m), 1424 (m), 1372 (m), 1309 (w), 1258 (m), 1227 (s), 1173 (s), 1123 (s), 1020 (s), 930 (m), 783 (m), 725 (s), 638 (w), 596 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 [M^+] (100), 342 (6), 263 (5), 235 (16), 185 (5), 171 (7). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ [M^+] 370.09236, gefunden 370.09182.

5-[4-Fluorbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17f):

von **11f** (0.250 g, 0.953 mmol) lieferte *Methode A* **17f** als gelben Feststoff in 62 % Ausbeute (0.209 g), Smp. 192 – 193 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.52 (dd, 4J = 1.4 Hz, 3J = 2.9 Hz, 1H, CH), 8.13 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.54 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 5.4 Hz, 2H, CH), 7.26 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 6.95 – 6.93 (m, 1H, CH), 6.69 (dd, 3J = 2.9 Hz, 3J = 3.9 Hz, 1H, CH), 6.62 – 6.56 (m, 2H, CH), 6.36 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 192.2 (C), 166.5 (d, 1J = 256.3 Hz, C), 149.7 (CH), 144.3 (C), 135.6 (CH), 133.8 (dq, 4J = 1.3 Hz, 5J = 1.3 Hz, C), 132.2 (d, 3J = 9.6 Hz, CH), 127.4 (q, 3J = 3.0 Hz, C), 125.3 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.7 (q, 1J = 274.7 Hz, C), 120.2 (CH), 118.7 (q, 2J = 33.2 Hz, C), 116.4 (d, 2J = 22.2 Hz, CH), 115.6 (CH), 115.2 (C), 144.9 (CH), 107.7 (q, 4J = 2.2 Hz, CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.5 (CF_3), -102.9 (F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1672 (m), 1593 (m), 1553 (m), 1455 (m), 1375 (m), 1328 (m), 1223 (s), 1177 (m), 1149 (s), 1123 (s), 1102 (s), 1041 (m), 931 (w), 882 (m), 822 (m), 785 (m), 725 (s), 614 (m), 594 (m), 502 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 358 [M^+] (100), 330 (8), 263 (23), 236 (4), 235 (21), 165 (4). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 358.07238, gefunden 358.07227.

5-[2-Fluorbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17g):

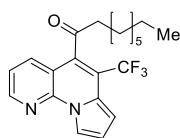
von **11g** (0.270 g, 1.029 mmol) lieferte *Methode A* **17g** als gelben Feststoff in 49 % Ausbeute (0.179 g), Smp. 199 – 200 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.46 (dd, 3J = 2.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.12 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.85 (dt, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1H, CH), 7.40 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 6.93 – 6.82 (m, 2H, CH), 6.70 (dt, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH), 6.65 (dd, 3J = 2.9 Hz, 3J = 3.9 Hz, 1H, CH), 6.52 (ddd, 3J = 11.1 Hz, 4J = 8.3 Hz, J = 1.0 Hz, 1H, CH), 6.42 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 190.3 (d, 3J = 1.1 Hz, C), 162.5 (d, 1J = 259.8 Hz, C), 149.7 (CH), 144.5 (C), 136.2 (d, 3J = 9.2 Hz, CH), 135.1, 131.4 (CH), 129.8 (q, 3J = 3.0 Hz, C), 125.9 (dq, 2J = 8.7 Hz, 5J = 1.6, C), 125.3 (q, 3J = 1.7 Hz, C), 124.8 (d, 4J = 3.4 Hz, CH), 124.0 (q, 1J = 274.6 Hz, C), 120.3 (CH), 117.8 (dq, 2J = 33.1 Hz, 5J = 2.3, C), 117.2 (d, 2J = 22.3 Hz, CH), 115.7 (CH), 115.0 (d, 4J = 1.35 Hz, C), 114.8 (CH), 107.7 (q, 3J = 2.2 Hz, CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.2 (d, 7J = 1.5 Hz, CF_3), -109.8 (q, 7J = 1.5 Hz, F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3162 (w), 1674 (m), 1606 (m), 1554 (m), 1454 (m), 1374 (m), 1327 (w), 1217 (s), 1154 (s), 1125 (s), 1020 (w), 932 (w), 759 (s), 734 (s), 597 (w), 434 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 358 [M^+] (100), 263 (23), 236 (9), 235 (66), 215 (14), 208 (10), 185 (156), 166 (6), 158 (11). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 358.07238, gefunden 358.07263.

5-[4-Phenylbenzoyl]-6-(trifluormethyl)-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17h):

hend von **11h** (0.300 g, 0.936 mmol) lieferte *Methode B* **17h** als weißen Feststoff in 37 % Ausbeute (0.143 g), Smp. 179 – 180 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.54 (dd, 3J = 2.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.12 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.84 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.41 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.42 – 7.30 (m, 4H, CH), 7.18 – 7.11 (m, 3H, CH), 6.99 – 6.95 (m, 1H, CH), 6.70 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.35 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.4 (C), 149.7 (CH), 147.2, 144.4, 140.0 (C), 136.2 (q, 3J = 1.5 Hz, C), 135.9, 130.2 (CH), 129.8 (C), 129.2, 128.6, 128.0, 127.6 (CH), 125.5 (q, 3J = 1.8 Hz, C), 123.9 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 120.3 (CH), 118.8 (q, 2J = 33.0 Hz, C), 115.6 (CH), 115.5 (C), 114.9 (CH), 107.7 (q, 4J = 2.1 Hz, CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.2 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3156 (w), 1660 (m), 1598 (m), 1551 (m), 1453 (m), 1372 (m), 1326 (w), 1225 (s), 1129 (s), 1102 (m), 1024 (w), 883 (w), 732 (s), 694 (s), 595 (m), 482 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 [M^+] (77), 388

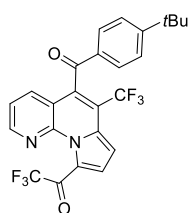
(8), 263 (11), 236 (9), 235 (49), 215 (13), 185 (16), 182 (11), 181 (48), 153 (32), 152 (100), 151 (27), 150 (7), 127 (16). HRMS (EI): Berechnet für $C_{25}H_{15}F_3N_2O$ $[M^+]$ 416.11310, gefunden 416.11233.

5-[Nonanoyl]-6-[trifluormethyl]-pyrrolo[1,2-a][1,8]naphthyridin (17i): Ausgehend von



11i (0.260 g, 0.927 mmol) lieferte *Methode A* **17i** als gelben Feststoff in 20 % Ausbeute (0.070 g), Smp. 143 – 144 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.43 (dd, 3J = 2.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.15 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.35 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, CH), 6.88 – 6.85 (m, 1H, CH), 6.66 (dd, 3J = 3.9 Hz, 3J = 3.0 Hz, 1H, CH), 6.53 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.6 Hz, 1H, CH), 1.74 (t, 3J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 1.25 (s, 12H, CH_2), 0.92 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 202.8 (C), 149.6 (CH), 144.4 (C), 134.8 (CH), 130.4 (q, 3J = 3.0 Hz, C), 125.0 (q, 3J = 1.9 Hz, C), 123.9 (q, 1J = 274.3 Hz, C), 120.1 (CH), 116.7 (q, 2J = 33.0 Hz, C), 115.3, 114.6 (CH), 114.2 (C), 107.3 (q, 4J = 2.2 Hz, CH), 45.6 (q, 5J = 2.3 Hz, CH_2), 32.2, 29.8, 29.5, 29.2, 23.6, 23.0 (CH_2), 14.3 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.5 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2925 (m), 1855 (w), 1709 (m), 1552 (w), 1457 (s), 1436 (s), 1374 (s), 1328 (m), 1226 (m), 1130 (s), 728 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 $[M^+]$ (37), 278 (5), 264 (14), 263 (100), 249 (13), 236 (22), 235 (71), 215 (8), 208 (5). HRMS (EI): Berechnet für $C_{21}H_{23}F_3N_2O$ $[M^+]$ 376.17570, gefunden 376.17529.

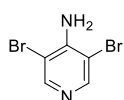
5-[(4-tert-Butylbenzoyl)-6-(trifluormethyl)-9-(trifluoroacetyl)-pyrrolo[1,2-



a][1,8]naphthyridin (18d): Ausgehend von **11d** (0.100 g, 0.333 mmol) lieferte *Methode A* **18d** als weißen Feststoff in 62 % Ausbeute (0.101 g), Smp. 183 – 184 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.06 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.82 – 7.79 (m, 2H, CH), 7.42 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.28 – 7.25 (m, 2H, CH), 7.11 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.75 (dd, 3J = 4.3 Hz, 5J = 2.2 Hz, 1H, CH), 6.35 (dd, 3J = 8.1 Hz, 3J = 4.7 Hz, 1H, CH), 1.17 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 192.1 (C), 176.9 (q, 2J = 36.7 Hz, C=O), 158.7 (C), 149.9 (CH), 143.4 (C), 136.3 (CH), 134.3 (C), 132.7 (q, 3J = 2.9 Hz, C), 129.6 (CH), 129.5 (q, 3J = 1.7 Hz, C), 126.5 (CH), 123.3 (q, 1J = 276.8 Hz, C), 122.9 (C), 121.7, 121.4 (CH), 118.1 (q, 2J = 33.7 Hz, C), 117.4 (q, 1J = 289.8 Hz, C), 115.6 (C), 107.9 (q, 5J = 2.2 Hz, CH), 35.1 (C), 30.8 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.0, -74.1 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2965 (w), 1723 (w), 1659 (m), 1602 (w), 1556 (w), 1450 (m),

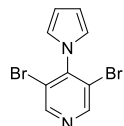
1423 (m), 1370 (m), 1258 (w), 1213 (s), 1169 (m), 1147 (s), 1126 (s), 1100 (s), 1027 (m), 928 (m), 788 (s), 731 (m), 675 (m), 591 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 492 [M^+] (83), 473 (8), 472 (5), 471 (5), 458 (14), 423 (45), 422 (100), 331 (5), 263 (9), 262 (17), 234 (6), 215 (5), 214 (6). HRMS (EI): Berechnet für $C_{25}H_{18}F_6N_2O_2$ [M^+] 492.12725, gefunden 492.12733.

4-Amino-3,5-dibrompyridin (19): **5** (0.82 g, 8.75 mmol) lieferte **19** als weißen Feststoff in



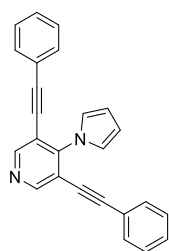
90 % Ausbeute (1.98 g), Smp. 166 – 167 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (s, 2H, CH), 5.08 (s, 2H, NH_2). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 150.0 (CH), 147.8, 106.2 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3422 (m), 3259 (w), 3078 (m, br), 2670 (w), 2537 (w), 2325 (w), 1618 (s), 1566 (s), 1522 (m), 1484 (s), 1406 (m), 1259 (s), 1081 (m), 1048 (s), 891 (s), 854 (s), 744 (s), 725 (s), 652 (s), 589 (s), 571 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (49), 252 (100), 250 [M^+] (52), 173 (18), 171 (19), 146 (13), 144 (14), 92 (16), 65 (36), 64 (12), 52 (10). HRMS (EI): Berechnet für $C_5H_4N_2Br_2$ [M^+] 249.87357, gefunden 249.87340; berechnet für $C_5H_4N_2Br_1^{81}Br_1$ [M^+] 251.87153, gefunden 251.87137; berechnet für $C_5H_4N_2^{81}Br_2$ [M^+] 253.8695, gefunden 253.8692.

3,5-Dibrom-4-pyrrolopyridin (20): **19** (1.70 g, 6.75 mmol) lieferte **20** als weißen Feststoff



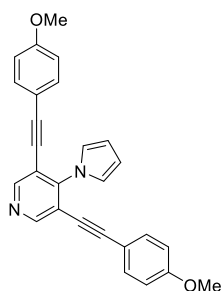
in 91 % Ausbeute (1.86 g), Smp. 110 – 111 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.77 (s, 2H, CH), 6.73 (pt, 3J = 2.1 Hz, 2H, CH), 6.42 (pt, 3J = 2.1 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.9 (CH), 146.7 (C), 121.2 (C), 121.1 (CH), 110.5 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3111 (w), 3041 (w), 1842 (w), 1558 (m), 1521 (m), 1500 (m), 1399 (m), 1319 (m), 1213 (m), 1199 (m), 1112 (m), 1068 (s), 1018 (m), 726 (s), 701 (s), 625 (s), 590 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (50), 302 (100), 300 [M^+] (53), 223 (14), 221 (11), 196 (22), 194 (27), 156 (10), 144 (2), 141 (15), 130 (28), 128 (29), 115 (42), 114 (24), 88 (30), 87 (16), 76 (25), 75 (26), 64 (14), 63 (32), 62 (24), 52 (20), 51 (42), 50 (32), 49 (33), 40 (19), 39 (78), 38 (40), 37 (35). HRMS (EI): Berechnet für $C_9H_6N_2Br_2$ [M^+] 299.8892, gefunden 299.8891; berechnet für $C_9H_6N_2Br_1^{81}Br_1$ [M^+] 301.8872, gefunden 301.8870, berechnet für $C_9H_6N_2^{81}Br_2$ [M^+] 303.8851, gefunden 303.8850.

3,5-Di[phenylacetylen]-4-pyrrolopyridin (21a): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und Phenylacetylen (0.218 ml, 1.990 mmol) lieferten **21a** als gelben Feststoff in



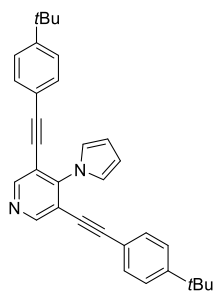
90 % Ausbeute (0.204 g), Smp. 107 – 108 °C. ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.86 (s, 2H, CH), 7.47 – 7.41 (m, 10H, CH), 7.35 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.39 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 152.8 (CH), 147.9 (C), 131.3, 129.6, 128.8, 122.2 (CH), 121.3, 115.6 (C), 109.6 (CH), 96.3, 83.1 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w) 3032 (w), 2214 (m), 1952 (w), 1891 (w), 1555 (m), 1486 (s), 1390 (m), 1064 (m), 1017 (m), 976 (m), 886 (m), 754 (s), 728 (s) 688 (s), 571 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (25), 344 [M^+] (100), 343 (52), 342 (42), 341 (10), 340 (12), 266 (11), 171 (22), 157 (12). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$ [M^+] 344.1308, gefunden 344.1304.

3,5-Di[(4-methoxyphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21b): **20** (0.200 g, 0.660 mmol)



und 4-Methoxyphenylacetylen (0.263 g, 1.990 mmol) lieferten **21b** als gelben Feststoff in 85 % Ausbeute (0.226 g), Smp. 147 – 148 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.76 (s, 2H, CH), 7.38 (d, 3J = 8.9 Hz, 4H, CH), 7.30 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.86 (d, 3J = 8.9 Hz, 4H, CH), 6.41 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 3.82 (s, 6H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 160.4, 152.3, 147.7 (C), 133.3, 122.2 (CH), 114.4 (C), 114.2, 114.0, 109.5 (CH), 97.2, 82.3 (C), 55.5 (OCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2921 (w), 2836 (w), 2210 (m), 1723 (w), 1605 (m), 1506 (s), 1289 (m), 1244 (s), 1168 (s), 1027 (s), 826 (s), 801 (s), 709 (s), 688 (s), 573 (s), 529 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (30), 404 [M^+] (100), 403 (20), 389 (11), 361 (19), 355 (14), 354 (52), 339 (17), 318 (17), 317 (20), 316 (15), 267 (10), 158 (12). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ [M^+] 404.1519, gefunden 404.1513.

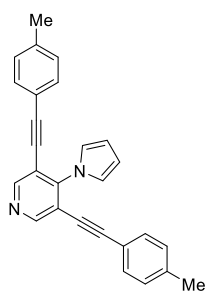
3,5-Di[(4-*tert*-butylphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21c): **20** (0.200 g, 0.660 mmol)



und 4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.315 g, 1.990 mmol) lieferten **21c** als weißen Feststoff in 81 % Ausbeute (0.243 g), Smp. 151 – 152 °C. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.84 (s, 2H, CH), 7.46 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H, CH), 7.38 (d, 3J = 8.5, 4H, CH), 7.33 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.38 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 1.28 (s, 18H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 152.4, 131.1, 125.7 (CH), 124.5 (C), 122.1 (CH), 118.4 (C), 109.4 (CH), 96.5, 82.6, 34.6 (C), 30.8 (CH_3), [zwei quartäre C

nicht sichtbar]. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 457 (36), 456 [M^+] (100), 455 (13), 441 (26), 440 (16), 427 (15), 426 (50), 425 (22), 411 (10), 410 (14), 399 (10), 396 (11), 384 (14), 383 (19), 213 (33), 185 (33), 184 (14), 177 (10), 57 (16), 41 (18). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2905 (w), 2216 (w), 1495 (m), 1407 (m), 1266 (m), 1069 (m), 1016 (s), 887 (m), 833 (s), 715 (s), 574 (s), 557 (s). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2$ [M^+] 456.2560, gefunden 456.2561.

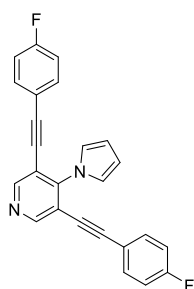
3,5-Di[(4-methylphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21d): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und



4-Tolylacetylen (0.231 g, 1.990 mmol) lieferten **21d** als gelben Feststoff in 90 % Ausbeute (0.230 g), Smp. 130 – 131 °C. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.83 (s, 2H, CH), 7.39 – 7.28 (m, 6H, CH), 7.24 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, CH), 6.38 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 2.33 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 152.5 (CH), 147.6, 139.5 (C), 131.2, 129.4, 122.1 (CH), 118.3, 116.4 (C) 109.4 (CH), 96.5, 82.6 (C), 21.1

(CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2920 (w), 2212 (w), 1723 (m), 1604 (m), 1509 (m), 1464 (m), 1259 (m), 1018 (s), 813 (s), 752 (s), 690 (s), 528 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 (28), 372 [M^+] (100), 371 (31), 370 (13), 369 (11), 357 (12), 356 (24), 178 (12), 177 (12). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M^+] 372.1621, gefunden 372.1615.

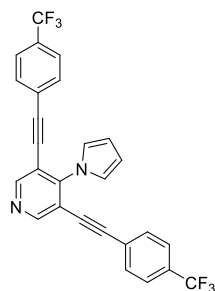
3,5-Di[(4-fluorophenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21e): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und



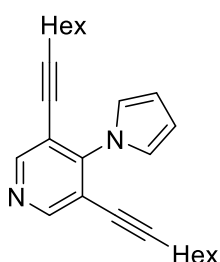
4-Fluorophenylacetylen (0.239 g, 1.990 mmol) lieferten **21e** als gelben Feststoff in 64 % Ausbeute (0.161 g), Smp. 147 – 148 °C. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.86 (s, 2H, CH), 7.62 – 7.42 (m, 4H, CH), 7.35 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.33 – 7.24 (m, 4H, CH), 6.38 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 162.5 (d, 1J = 248.9 Hz, C), 152.9 (CH), 147.9 (C), 133.8 (d, 3J = 8.8 Hz, CH), 122.2 (CH), 117.8 (d, 4J = 3.3 Hz, C), 116.3 (d, 2J = 22.3 Hz, CH), 115.5 (C), 109.6 (CH), 95.3 (C), 82.9 (d, 5J = 0.9 Hz, C). ^{19}F NMR (282 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = -109.00 (F).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2924 (w), 2217 (w), 1600 (m), 1504 (s), 1485 (s), 1318 (m), 1221 (s), 1155 (m), 1095 (m), 1015 (m), 895 (m), 835 (s), 760 (s), 729 (s), 689 (s), 633 (s), 571 (s), 528 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (26), 380 [M^+] (100), 379 (52), 378 (42), 284 (17). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_2$ [M^+] 380.1120, gefunden 380.1117.

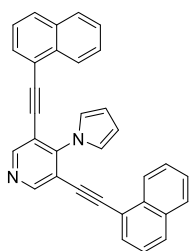
3,5-Di[(4-trifluormethylphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21f): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und 4-(Trifluormethyl)phenylacetylen (0.338 g, 1.990 mmol) lieferten **21f** als gelben Feststoff in 82 % Ausbeute (0.259 g), Smp. 157 – 158 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.73 (s, 2H, CH), 7.12 – 7.09 (m, 10H, CH), 6.45 – 6.43 (m, 2H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 153.9 (CH), 148.9 (C), 132.0 (CH), 130.7 (q, ²J = 32.7 Hz, C), 126.0 (q, ⁴J = 1.2 Hz, C), 125.5 (q, ³J = 3.8 Hz, CH), 124.4 (q, ¹J = 272.4 Hz, C), 122.4 (CH), 116.0 (C), 110.3 (CH), 95.6, 85.6 (C). ¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆): δ = -62.6 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 3100 (w), 3050 (w), 2217 (w), 1613 (w), 1484 (m), 1406 (w), 1319 (s), 1164 (m), 1102 (s), 1063 (s), 1016 (s), 897 (w), 837 (s), 759 (w), 709 (s), 633 (m), 593 (s), 568 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 480 [M⁺] (100), 479 (43), 478 (21), 461 (7), 459 (6), 453 (6), 411 (13), 410 (13), 409 (7), 384 (5), 334 (9), 327 (8), 266 (9), 207 (10), 195 (8). HRMS (EI): Berechnet für C₂₇H₁₄N₂F₆ [M⁺] 480.1056, gefunden 480.1052.



3,5-Di[oct-1-ynyl]-4-pyrrolopyridin (21g): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und Oct-1-in (0.219 g, 1.990 mmol) lieferten **21g** als braunes Öl in 91 % Ausbeute (0.329 g). ¹H NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 8.76 (s, 2H, CH), 7.16 – 7.12 (m, 2H, CH), 6.41 – 6.39 (m, 2H, CH), 2.00 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, CH₂), 1.28 – 1.09 (m, 16H, CH₂), 0.86 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (63 MHz, C₆D₆): δ = 153.3 (CH), 148.8 (C), 122.1 (CH), 117.4 (C), 109.6 (CH), 98.5, 75.0 (C), 31.6, 28.7, 28.4, 22.9, 19.7 (CH₂), 14.3 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 2926 (m), 2856 (m), 2229 (w), 1549 (w), 1489 (s), 1404 (w), 1317 (w), 1111 (w), 1065 (m), 1018 (m), 896 (w), 717 (s), 636 (m), 574 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 361 [M⁺] (6), 360 (35), 359 (38), 331 (12), 317 (17), 304 (11), 303 (49), 291 (21), 290 (82), 289 (23), 277 (16), 247 (18), 245 (17), 243 (16), 234 (23), 233 (39), 232 (34), 231 (47), 221 (22), 220 (98), 219 (92), 218 (75), 206 (49), 205 (100), 192 (31). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₅H₃₃N₂ [M+H]⁺ 361.2638, gefunden 361.2649.



3,5-Di[(naphth-1-yl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21h): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und

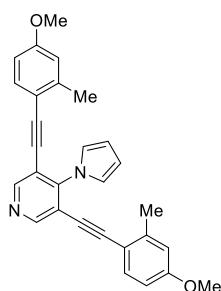


Naphth-1-ylacetylen (0.302 g, 1.990 mmol) lieferten **21h** als gelben Feststoff in 56 % Ausbeute (0.247 g), Smp. 147 – 148 °C.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.86 (s, 2H, CH), 8.21 – 8.18 (m, 2H, CH), 7.61 – 7.48 (m, 6H, CH), 7.43 – 7.38 (m, 2H, CH), 7.30 – 7.24 (m, 2H, CH), 7.15 – 7.13 (m, 2H, CH), 7.09 – 7.04 (m, 2H, CH), 6.50 – 6.48

(m, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 153.3 (CH), 148.6, 133.7, 133.6 (C), 131.3, 129.9, 128.5, 128.2, 127.4, 126.6, 125.4, 122.5 (CH), 120.5 (C), 110.4 (CH), 95.6, 88.3 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 2210 (w), 1551 (w), 1486 (s), 1408 (m), 1335 (w), 1216 (w), 1146 (w), 1062 (m), 1016 (m), 895 (w), 792 (s), 765 (s), 709 (s), 633 (m), 560 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 [M^+] (97), 443 (100), 442 (38), 441 (26), 440 (32), 416 (5), 415 (5), 317 (5), 316 (13), 221 (15), 220 (27). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M^+] 444.16210, gefunden 444.16080.

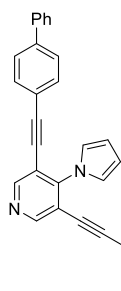
3,5-Di[(2-methyl-4-methoxyphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21i): **20** (0.200 g,



0.660 mmol) und 2-Methyl-4-methoxyphenylacetylen (0.291 g, 1.990 mmol) lieferten **21i** als gelben Feststoff in 83 % Ausbeute (0.236 g), Smp. 110 – 111 °C. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.83 (s, 2H, CH), 7.37 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.15 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 6.61 (d, 4J = 2.5 Hz, 2H, CH), 6.49 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 2H, CH), 6.39 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 3.22 (s, 6H, OCH_3), 2.24 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 160.8 (C), 152.8 (CH), 147.7, 142.9 (C), 134.1, 122.3 (CH), 117.8 (C), 115.7 (CH), 114.9 (C), 111.8, 110.0 (CH), 96.6, 86.2 (C), 54.8 (OCH_3), 20.9 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1602 (m), 1495 (s), 1297 (w), 1236 (s), 1165 (w), 1114 (w), 1042 (w), 844 (w), 810 (m), 706 (s), 634 (w), 571 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 433 (33), 432 [M^+] (100), 431 (57), 417 (19), 416 (7), 405 (7), 388 (8), 387 (12), 373 (6), 345 (8), 343 (8), 330 (5), 329 (5), 303 (4), 267 (4), 216 (4), 207 (4). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ [M^+] 432.1832, gefunden 432.1827.

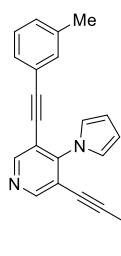
3,5-Di[(4-phenylphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21j): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und 4-Phenylphenylacetylen (0.354 g, 1.990 mmol) lieferten **21j** als weißen Feststoff in 61 % Ausbeute (0.198 g), Smp. 165 – 166 °C.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 2H, CH), 7.48 – 7.16 (m, 20H, CH), 6.37 (s, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 152.7 (CH), 148.3, 142.0, 140.3 (C), 132.2, 129.0, 128.0, 127.2, 127.18 (CH), 122.3 (C), 122.24 (CH), 121.1 (C), 109.9 (CH), 97.1, 84.0 (C).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2928 (w), 1482 (m), 1115 (w), 1061 (w), 839 (m), 761 (s), 716 (s), 694 (s), 629 (m), 568 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 497 (37), 496 [M^+] (100), 495 (29), 494 (15), 419 (7), 418 (9), 416 (5), 342 (6), 248 (9), 247 (6), 246 (6), 245 (5), 232 (6), 220 (6), 208 (6), 207 (6). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2$ [M^+] 496.1934, gefunden 496.1946.

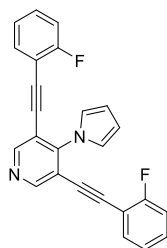
3,5-Di[(3-methylphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21k): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und 3-Tolylacetylen (0.231 g, 1.990 mmol) lieferten **21k** als gelben Feststoff in 86 % Ausbeute (0.210 g), Smp. 90 – 91 °C.



^1H NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 8.79 (s, 2H, CH), 7.28 – 7.20 (m, 6H, CH), 6.93 (pt, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH), 6.82 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH), 6.43 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 1.96 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): δ = 153.4 (CH), 148.4, 138.3 (C), 132.5 (CH), 130.1, 129.2, 128.6 (CH), 122.7 (C), 122.5 (CH), 116.7 (C), 110.1 (CH), 97.5, 83.6 (C), 21.0 (CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1485 (m), 1314 (w), 1114 (w), 1063 (w), 1016 (w), 780 (m), 721 (s), 686 (s), 633 (w), 572 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 (27), 372 [M^+] (100), 371 (19), 369 (7), 357 (8), 356 (14), 355 (5), 342 (2), 341 (2), 279 (2), 266 (2). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [M^+] 372.1621, gefunden 372.1621.

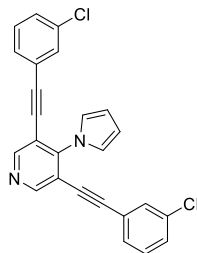
3,5-Di[(2-fluorophenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21l): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und 2-Fluorphenylacetylen (0.239 g, 1.990 mmol) lieferten **21l** als weißen Feststoff in 93 % Ausbeute (0.232 g), Smp. 145 – 146 °C.



^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.70 (s, 2H, CH), 7.26 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH), 7.20 – 7.17 (m, 2H, CH), 6.75 – 6.55 (m, 6H, CH), 6.42 (pt, 3J = 2.2 Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): δ = 163.1 (d, 1J = 253.1 Hz, CF), 154.0 (CH), 148.4 (C), 133.7 (d, 3J = 1.0 Hz, CH), 130.9 (d, 3J = 7.9 Hz, CH), 124.2 (d, 4J = 3.8 Hz, CH), 122.4 (CH), 115.9 (C), 115.7 (d, 2J = 20.5 Hz, CH), 111.5 (d, 2J = 15.6 Hz, C), 110.3 (CH), 90.5 (C), 88.8 (d, 3J = 3.1 Hz, C).

^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -108.6$ (F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1552$ (w), 1487 (m), 1146 (w), 1225 (w), 1098 (w), 1015 (w), 823 (w), 754 (s), 704 (s), 633 (w), 569 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (28), 380 [M^+] (100), 379 (33), 378 (23), 361 (6), 360 (7), 358 (4), 351 (3), 334 (2), 284 (5), 190 (2). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_2$ [M^+] 380.1120, gefunden 380.1119.

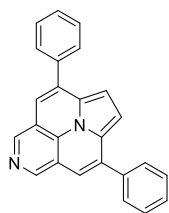
3,5-Di[(3-chlorphenyl)acetylen]-4-pyrrolopyridin (21m): **20** (0.200 g, 0.660 mmol) und



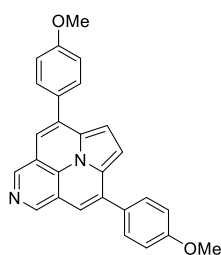
3-Chlorphenylacetylen (0.272 g, 1.990 mmol) lieferten **21m** als gelben Feststoff in 89 % Ausbeute (0.242 g), Smp. 124 – 125 °C.

^1H NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.71$ (s, 2H, CH), 7.34 (pt, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, CH), 7.10 (pt, $^3J = 2.2$ Hz, 2H, CH), 7.03 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, CH), 6.92 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, CH), 6.62 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CH), 6.36 (pt, $^3J = 2.2$ Hz, 2H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.7$ (CH), 148.7, 134.6 (C), 131.7, 129.9, 129.9, 129.5 (CH), 124.3 (C), 122.4 (CH), 116.1 (C), 110.4 (CH), 95.6, 84.8 (C). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1592$ (w), 1551 (m), 1484 (s), 1405 (w), 1093 (w), 1065 (w), 1017 (w), 989 (w), 879 (m), 772 (s), 708 (s), 675 (s), 568 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (65), 413 (35), 412 [M^+] (100), 411 (15), 379 (9), 378 (30), 377 (29), 376 (83), 341 (14), 340 (33), 338 (10), 314 (9), 266 (10), 220 (11), 188 (13), 171 (47), 170 (67), 169 (17), 157 (29), 156 (39), 155 (17). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ [M^+] 412.0529, gefunden 412.0525; berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ [M^+] 414.0499, gefunden 414.0502.

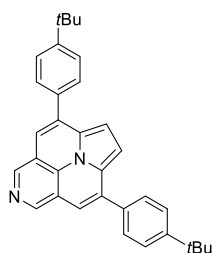
5,8-Di[phenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22a): **21a** (0.100 g, 0.290 mmol)



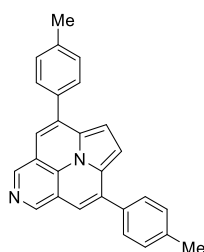
lieferte **22a** als braunen Feststoff in 78 % Ausbeute (0.078 g), Smp. 191 – 192 °C. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.53$ (s, 2H, CH), 7.55 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, CH), 7.32 – 7.27 (m, 6H, CH), 7.04 (s, 2H, CH), 6.97 (s, 2H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.3$ (CH), 138.0, 135.4, 135.2 (C), 129.0, 128.9, 128.3 (CH), 127.0, 120.7 (C), 116.0, 108.1 (CH). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2921$ (w), 2851 (w), 1982 (w), 1831 (w), 1803 (w), 1722 (w), 1542 (w), 1488 (m), 1448 (m), 1415 (m), 1364 (m), 1126 (m), 1034 (m), 884 (s), 795 (s), 769 (s), 695 (s), 671 (s), 604 (s), 573 (s), 537 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (30), 344 [M^+] (100), 343 (11), 342 (17), 69 (15), 43(10), 41(10). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$ [$\text{M}+\text{H}]^+$ 345.13862, gefunden 345.13852.

5,8-Di[4-methoxyphenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22b): 21b (0.140 g,

0.350 mmol) lieferte **22b** als braunen Feststoff in 80 % Ausbeute (0.113 g), Smp. 224 – 225 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (s, 2H, CH), 7.73 (d, 3J = 9.1 Hz, 4H, CH), 7.23 (s, 2H, CH), 7.17 (s, 2H, CH), 7.07 (d, 3J = 9.1 Hz, 4H, CH), 3.91 (s, 6H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 160.2 (C), 139.4 (CH), 135.1, 134.7, 130.6 (C), 129.5 (CH), 127.2, 120.8 (C), 115.5, 114.4, 107.9 (CH), 55.6 (OCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2837 (m), 2050 (w), 1727 (w), 1608 (m), 1499 (s), 1434 (s), 1362 (m), 1301 (m), 1281 (m), 1247 (s), 1170 (s), 1031 (s), 879 (s), 827 (s), 795 (s), 768 (s), 729 (s), 641 (s), 612 (s), 568 (s), 529 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (29), 404 [M^+] (100), 202 (10), 135 (10), 84 (16), 69 (12), 66 (17), 57 (15), 44 (25), 43 (15), 41 (10). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 405.15975, gefunden 405.15955.

5,8-Di[4-*tert*-butylphenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22c): 21c (0.100 g,

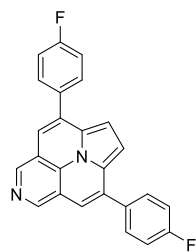
0.220 mmol) lieferte **22c** als braunen Feststoff in 90 % Ausbeute (0.090 g), Smp. 123 – 124 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.65 (s, 2H, CH), 7.64 (d, 3J = 8.2 Hz, 4H, CH), 7.48 (d, 3J = 8.2 Hz, 4H, CH), 7.18 (s, 2H, CH), 7.16 (s, 2H, CH), 1.33 (s, 18H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 152.0 (C), 138.8 (CH), 135.3, 135.1, 135.1 (C), 128.0 (CH), 127.1 (C), 125.9 (CH), 120.8 (C), 115.7 (CH), 108.3, 34.9 (C), 31.5 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2865 (w), 1722 (w), 1608 (w), 1500 (m), 1428 (m), 1361 (m), 1267 (m), 1109 (m), 1048 (m), 1011 (m), 882 (m), 829 (s), 795 (s), 731 (s), 712 (s), 616 (s), 575 (m), 541 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 457 (39), 456 [M^+] (100), 426 (13), 410 (10), 355 (11), 281 (18), 231 (13), 219 (10), 207 (11), 181 (24), 169 (22), 131 (33), 119 (27), 84 (15), 73 (14), 69 (84), 57 (13), 55 (13), 49 (13), 45 (10), 44 (51), 40 (23), 39 (11). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 457.26383, gefunden 457.26362.

5,8-Di[4-methylphenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22d): 21d (0.095 g,

0.260 mmol) lieferten **22d** als braunen Feststoff in 75 % Ausbeute (0.073 g), Smp. 178 – 179 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (s, 2H, CH), 7.66 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.33 (d, 3J = 7.9 Hz, 4H, CH), 7.23 (s, 2H, CH), 7.18 (s, 2H, CH), 2.46 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 138.9 (C), 138.8 (CH), 135.2, 135.1, 131.0 (C), 129.7 (CH), 128.9 (C), 128.1 (CH), 127.1 (C), 115.6, 108.1 (CH), 21.4 (CH_3).

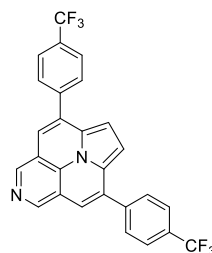
IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2919 (m), 2852 (w), 1903 (w), 1724 (w), 1498 (m), 1429 (m), 1361 (m), 1112 (m), 1043 (m), 876 (m), 811 (m), 792 (s), 707 (s), 614 (m), 571 (m), 553 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 373 (29), 372 [M^+] (100), 186 (6), 69 (8), 55 (4), 44 (6), 43 (5), 41 (4). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 373.16993, gefunden 373.16991.

5,8-Di[4-fluorphenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22e): 21e (0.100 g,



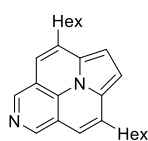
0.260 mmol) lieferte **22e** als braunen Feststoff in 40 % Ausbeute (0.040 g), Smp. 273 – 274 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (s, 2H, CH), 7.68 (d, 3J = 6.9 Hz, 4H, CH), 7.26 – 7.11 (m, 6H, CH), 7.07 (s, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 163.2 (d, 1J = 248.4 Hz, C), 139.9 (CH), 135.4, 134.2, 134.1 (C), 130.0 (d, 3J = 8.1 Hz, CH), 127.1, 120.6 (C), 116.2 (CH), 116.0 (d, 2J = 21.7 Hz, CH), 107.9 (CH). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -112.59 (F). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3045 (w) 2934 (w), 1603 (m), 1497 (s), 1432 (m), 1363 (m), 1216 (s), 1159 (s), 1048 (m), 886 (m), 830 (s), 809 (s), 792 (s), 758 (s), 721 (s), 706 (s), 643 (s), 584 (s), 572 (s), 550 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (31), 380 [M^+] (100), 379 (12), 378 (17), 181 (10), 131 (15), 119 (12), 73 (11), 60 (11), 57 (14), 55 (15). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 381.11978, gefunden 381.11933.

5,8-Di[4-trifluormethylphenyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22f): 21f



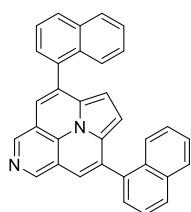
(0.095 g, 0.200 mmol) lieferten **22f** als braunen Feststoff in 30 % Ausbeute (0.029 g), Smp. 224 – 225 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.90 (s, 2H, CH), 7.91 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H, CH), 7.83 (d, 3J = 8.2 Hz, 4H, CH), 7.39 (s, 2H, CH), 7.24 (s, 2H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 140.0, 133.3 (C), 130.1 (q, 2J = 32.8 Hz, C), 128.8, 128.7 (CH), 125.8 (C), 125.0 (q, 3J = 3.7 Hz, CH), 124.8 (C), 123.0 (q, 1J = 272.2 Hz, C), 121.1 (C), 115.7, 107.6 (CH). ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -62.63 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2923 (w), 2853 (w), 1723 (w), 1616 (w), 1431 (m), 1322 (s), 1160 (m), 1101 (s), 1067 (s), 1014 (s), 836 (s), 793 (s), 711 (s), 617 (s), 583 (m), 563 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 481 (28), 480 [M^+] (100), 478 (5), 461 (5), 240 (7). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_6$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 481.11339, gefunden 481.11331.

5,8-Di[*n*-hexyl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22g**):** **21g** (0.100 g, 0.280 mmol)



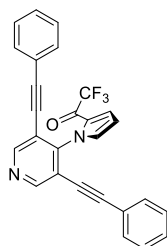
lieferten **22g** als braunen Feststoff in 26 % Ausbeute (0.026 g), Smp. 224 – 225 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 (s, 2H, CH), 7.12 (s, 2H, CH), 7.08 (s, 2H, CH), 2.91 (t, ³J = 7.6 Hz, 4H, CH₂), 1.89 – 1.72 (m, 4H, CH₂), 1.42 – 1.27 (m, 12H, CH₂), 0.93 – 0.88 (m, 6H, CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 136.8 (CH), 135.9, 135.0, 127.9, 122.2 (C), 114.3, 105.9 (CH), 32.8, 31.8, 29.4, 29.3, 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 2952 (m), 2923 (s), 2849 (m), 1713 (w), 1553 (m), 1450 (s), 1290 (m), 1125 (m), 1042 (s), 877 (s), 800 (s), 731 (s), 694 (s), 583 (m), 540 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 361 (27), 360 [M⁺] (100), 290 (14), 232 (10), 220 (15), 219 (19), 218 (17). HRMS (ESI): Berechnet für C₂₅H₃₂N₂ [M+H⁺] 361.26363, gefunden 361.26363.

5,8-Di[naphth-1-yl]indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (22h**):** **21h** (0.100 g,



0.230 mmol) lieferten **22h** als gelben Feststoff in 55 % Ausbeute (0.055 g), Smp. 164 – 165 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.88 (s, 2H, CH), 8.02 – 7.86 (m, 6H, CH), 7.73 – 7.41 (m, 10H, CH), 6.78 – 6.77 (m, 2H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 136.8 (CH), 136.3, 135.0, 134.0, 131.7 (C), 129.4, 128.7 (CH), 128.4 (C), 127.3 (CH), 126.6 (C), 126.6, 126.4, 125.7, 125.6 (CH), 121.1 (C), 117.8, 109.5 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 3042 (w), 2919 (w), 1504 (w), 1414 (m), 1361 (m), 1125 (w), 1040 (w), 886 (m), 797 (s), 773 (s), 715 (m), 667 (w), 612 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 [M⁺] (100), 443 (20), 442 (15), 441 (10), 440 (15), 316 (4), 221 (8), 220 (8). HRMS (ESI): Berechnet für C₃₃H₂₀N₂ [M+H]⁺ 445.16993, gefunden 445.16985.

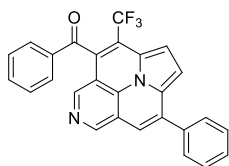
3,5-Di[phenylacetylen]-4-(2-trifluoracetylpyrrol-1-yl)pyridin (23a**):** **21a** (0.220 g,



0.660 mmol) lieferte **23a** als weißen Feststoff in 92 % Ausbeute (0.266 g), Smp. 155 – 156 °C. ¹H NMR (300 MHz, DCCl₃): δ = 8.71 (s, 2H, CH), 7.42 – 7.40 (m, 1H, CH), 7.27 – 7.16 (m, 11H, CH), 6.54 (dd, ³J = 2.7 Hz, ³J = 4.2 Hz, 1H, CH). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 169.4 (q, ²J = 36.2 Hz, C), 151.7 (CH), 148.7 (C), 133.5, 131.8, 129.5, 128.5 (CH), 126.0 (C), 123.9 (q, ⁴J = 3.7 Hz, CH), 121.7, 118.9 (C), 116.8 (q, ¹J = 290.4 Hz, C), 112.2 (CH), 97.8, 81.2 (C). ¹⁹F NMR (282 MHz, DCCl₃): δ = -71.7 (CF₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̃ = 1676 (w), 1452 (w), 1309 (m), 1226 (s), 1176 (m), 1113 (s), 1062 (m), 997 (w), 877 (w), 794 (s), 739 (s), 701 (s), 668 (m), 612 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 (29), 440 [M⁺] (100), 439

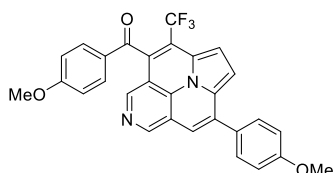
(33), 373 (7), 372 (12), 362 (7), 345 (6), 344 (13), 278 (5), 246 (9). HRMS (EI): Berechnet für $C_{27}H_{15}F_3N_2O$ $[M^+]$ 440.1137, gefunden 440.1136.

4-[Benzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[phenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin



(**24a**): **21a** (0.114 g, 0.330 mmol) lieferte **24a** als weißen Feststoff in 68 % Ausbeute (0.098 g), Smp. 203 – 204 °C. 1H NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 8.65 (s, 2H, CH), 7.90 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH), 7.57 – 7.53 (m, 2H, CH), 7.35 – 7.27 (m, 3H, CH), 7.12 – 7.06 (m, 1H, CH), 7.01 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H, CH), 6.95 (d, 3J = 4.4, 1H, CH), 7.03 – 6.94 (m, 1H, CH), 6.69 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): δ = 193.3 (C), 142.8, 140.0 (CH), 137.9 (C), 136.5 (q, 5J = 1.2 Hz, C), 135.8, 135.0 (C), 134.4, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2 (CH), 129.0 (q, 3J = 3.1 Hz, C), 128.4 (CH), 127.8 (C), 123.8 (q, 1J = 275.0 Hz, C), 121.6 (q, J = 2.0 Hz, C), 120.5 (C), 119.4 (q, 2J = 33.6 Hz, C), 117.6 (C), 117.0 (CH), 109.5 (q, 4J = 2.0 Hz, CH), 109.0 (CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.1 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3033 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1673 (m), 1595 (w), 1451 (m), 1309 (m), 1252 (m), 1226 (m), 1171 (m), 1110 (s), 1059 (m), 996 (m), 876 (m), 792 (s), 737 (s), 691 (s), 667 (s), 610 (s), 530 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 (28), 440 $[M^+]$ (100), 412 (6), 411 (11), 385 (9), 336 (8), 335 (28), 315 (5), 285 (18), 284 (11), 266 (8), 265 (6), 264 (9), 238 (5), 210 (8). HRMS (EI): Berechnet für $C_{27}H_{15}O_1N_2F_3$ $[M^+]$ 440.1131, gefunden 440.1127.

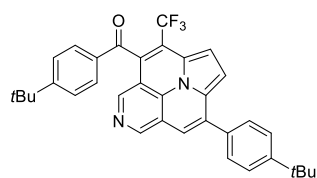
4-[4-Methoxybenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-methoxyphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24b**): **21b**



(**24b**): **21b** (0.133 g, 0.330 mmol) lieferte **24b** als roten Feststoff in 96 % Ausbeute (0.158 g), Smp. 181 – 182 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.66 (s, 2H, CH), 7.93 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.51 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.23 (dq, 3J = 4.3 Hz, $^5J_{HF}$ = 2.1 Hz, 1H, CH), 7.05 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.95 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 6.80 (s, 1H, CH), 6.61 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.14 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ = 191.5, 164.7, 160.0 (C), 143.0, 138.9 (CH), 135.3, 134.1 (C), 132.1, 129.3 (CH), 128.9 (C), 128.5 (q, 3J = 3.0 Hz, C), 128.4, 127.2 (C), 122.9 (q, 1J = 274.6 Hz, C), 120.8 (q, 3J = 2.1 Hz, C), 117.8 (q, 2J = 33.1 Hz, C), 116.4, 114.8, 114.6 (CH), 109.5 (q, 4J = 1.3 Hz, CH), 109.3 (CH), 55.8, 55.4 (OCH_3), [2 quartäre C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.0 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1656 (m), 1599 (s), 1499 (w), 1251 (s), 1164 (s), 1134 (s), 1030 (m), 833 (w), 723 (w), 598 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 501 (26), 500 $[M^+]$ (100), 468 (5), 430

(3), 240 (5), 219 (5). HRMS (EI): Berechnet für $C_{29}H_{19}O_3N_2F_3$ [M^+] 500.1342, gefunden 500.1332.

4-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-*tert*-butylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24c**):



21c (0.151 g, 0.330 mmol)

lieferte **24c** als gelben Feststoff in 84 % Ausbeute (0.153 g),

Smp. 158 – 159 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.77 (s,

1H, CH), 8.67 (s, 1H, CH), 7.99 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.60

(d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.47 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.21 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH),

7.21 – 7.18 (m, 1H, CH), 7.05 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.79 (s, 1H, CH), 1.35 (s, 9H, CH_3),

1.08 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.0, 158.2, 152.3 (C), 142.8, 140.2

(CH), 135.8, 135.2, 135.0 (C), 134.3 (q, J = 1.2 Hz, C), 129.7 (CH), 129.4 (q, 3J = 3.2 Hz,

C), 128.2 (CH), 127.3 (C), 126.5, 126.3 (CH), 123.9 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 121.6 (q,

J = 2.1 Hz, C), 120.6 (C), 119.3 (q, 2J = 33.5 Hz, C), 117.7 (C), 116.7 (CH), 109.4 (q,

4J = 2.0 Hz, CH), 109.0 (CH), 35.1, 34.8 (C), 31.5, 30.9 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz,

C_6D_6): δ = -58.0 (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1673 (w), 1601 (w), 1310 (w), 1227

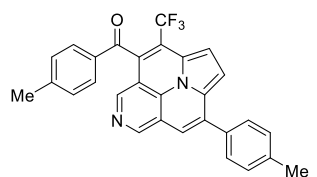
(m), 1173 (s), 1133 (s), 1058 (w), 1001 (m), 834 (w), 794 (m), 737 (m), 547 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 553 (87), 552 [M^+] (100), 538 (5), 537 (14), 522 (7), 521 (8), 495

(3), 376 (4), 269 (6), 261 (6), 248 (5), 247 (12). HRMS (EI): Berechnet für $C_{35}H_{31}O_4N_2F_3$

[M^+] 552.2383, gefunden 552.2377.

4-[4-Methylbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-methylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24d**):



21d (0.123 g, 0.330 mmol) lieferte

24d als gelben Feststoff in 79 % Ausbeute (0.122 g),

Smp. 174 – 175 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.74 (s,

1H, CH), 8.67 (s, 1H, CH), 7.89 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH), 7.52

(d, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH), 7.20 (dq, 3J = 4.3 Hz, $^5J_{HF}$ = 2.3 Hz, 1H, CH), 7.17 (d, 3J = 8.2 Hz,

2H, CH), 7.04 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.84 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H, CH), 6.76 (s, 1H, CH),

2.26 (s, 3H, CH_3), 1.95 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 192.9, 145.5 (C), 142.8,

140.1 (CH), 139.1, 135.8, 135.1, 135.0 (C), 134.3 (q, J = 1.3 Hz, C), 130.1, 130.0, 129.7

(CH), 129.3 (q, J = 3.2 Hz, C), 128.3 (CH), 127.5 (C), 123.9 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 121.6 (q,

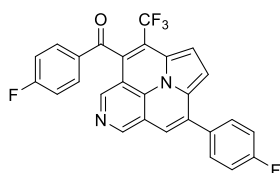
3J = 2.0 Hz, C), 120.6 (C), 119.3 (q, 2J = 33.4 Hz, C), 117.7 (C), 116.7 (CH), 109.4 (q,

4J = 2.0 Hz, CH), 109.0 (CH), 21.6, 21.3 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.1 (CF_3).

IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1669 (m), 1605 (m), 1446 (m), 1310 (m), 1226 (m), 1169 (s), 1127 (s),

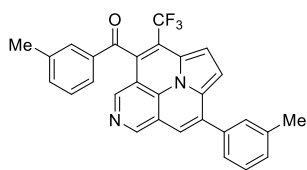
1057 (w), 1000 (m), 799 (m), 755 (m), 721 (m), 596 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 469 (81), 468 [M^+] (100), 440 (10), 439 (9), 429 (5), 413 (13), 350 (10), 349 (17), 299 (6), 221 (6). HRMS (EI): Berechnet für $C_{29}H_{19}O_1N_2F_3$ [M^+] 468.1444, gefunden 468.1446.

4-[4-Fluorbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-fluorophenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24e**):



24e (0.126 g, 0.330 mmol) lieferte **24e** als gelben Feststoff in 58 % Ausbeute (0.091 g), Smp. 173 – 174 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.69 (s, 1H, CH), 8.62 (s, 1H, CH), 7.71 – 7.67 (m, 2H, CH), 7.35 – 7.30 (m, 2H, CH), 7.19 (dq, 3J = 4.3 Hz, $^5J_{HF}$ = 2.2 Hz, 1H, CH), 7.02 – 6.95 (m, 2H, CH), 6.86 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.63 – 6.57 (m, 2H, CH), 6.59 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 191.6 (C), 166.8 (d, 1J = 241.4 Hz, CF), 163.5 (d, 1J = 233.3 Hz, CF), 142.9, 140.1 (CH), 135.8, 133.9 (C), 133.8 (d, 4J = 3.4 Hz, C), 132.9 (C), 132.2 (d, 3J = 9.7 Hz, CH), 130.1 (d, 3J = 8.1 Hz, CH), 128.7 (q, 3J = 3.1 Hz, C), 127.5 (C), 124.6 (q, 1J = 274.0 Hz, CF_3), 121.6 (q, 3J = 2.0 Hz, C), 120.4 (C), 119.4 (q, 2J = 33.5 Hz, C), 117.4 (C), 117.0 (CH), 116.6 (d, 2J = 22.3 Hz, CH), 116.3 (d, 2J = 21.6 Hz, CH), 109.6 (q, 4J = 2.0 Hz, CH), 108.9 (CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -58.2 (CF_3), -102.4 (CF), -111.9 (CF). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1675 (m), 1596 (m), 1499 (m), 1226 (s), 1153 (m), 1132 (s), 998 (m), 838 (s), 801 (m), 722 (m), 595 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (30), 476 [M^+] (100), 447 (6), 421 (7), 353 (18), 303 (9), 256 (2), 228 (8). HRMS (EI): Berechnet für $C_{27}H_{13}O_1N_2F_5$ [M^+] 476.0943, gefunden 476.0941.

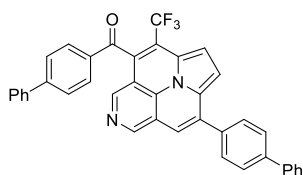
4-[3-Methylbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[3-methylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24i**):



24i (0.123 g, 0.330 mmol) lieferte **24i** als gelben Feststoff in 86 % Ausbeute (0.132 g), Smp. 183 – 184 °C. 1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.74 (s, 1H, CH), 8.67 (s, 1H, CH), 8.03 (s, 1H, CH), 7.70 – 7.68 (m, 1H, CH), 7.45 – 7.43 (m, 2H, CH), 7.31 – 7.26 (m, 1H, CH), 7.20 (dq, 3J = 4.3 Hz, $^5J_{HF}$ = 2.1 Hz, 1H, CH), 7.15 – 7.12 (m, 1H, CH), 7.02 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, CH), 6.99 – 6.96 (m, 2H, CH), 6.74 (s, 1H, CH), 2.27 (s, 3H, CH_3), 1.94 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.4 (C), 142.8, 140.1 (CH), 139.4, 138.9, 137.9 (C), 136.7 (q, J = 1.3 Hz, C), 135.8 (C), 135.4 (CH), 135.2, 130.6 (C), 129.9, 129.6, 129.24, 129.16, 129.0 (CH), 127.8 (C), 127.2, 125.5 (CH), 123.9 (q, 1J = 274.8 Hz, C), 121.5 (q, J = 2.0 Hz, C), 120.5 (C), 119.3 (q, 2J = 33.5 Hz, C), 117.6 (C), 116.9 (CH), 109.4 (q, 4J = 2.0 Hz, CH), 109.0 (CH), 21.5 (CH_3), 21.0 (CH_3).

^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -58.0$ (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1678$ (m), 1147 (w), 1311 (w), 1258 (m), 1161 (s), 1117 (s), 876 (w), 798 (m), 711 (s), 691 (m), 615 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 469 (50), 468 [M^+] (100), 440 (3), 439 (4), 425 (3), 413 (5), 350 (6), 349 (14), 299 (4), 224 (8). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{F}_3$ [M^+] 468.1444, gefunden 468.1449.

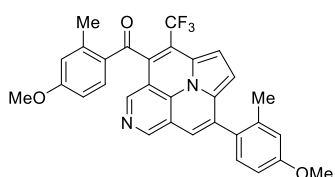
4-[4-Phenylbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-phenylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-



ija][1,6]naphthyridin (**24j**): **21j** (0.164 g, 0.330 mmol) lieferte **24j** als weißen Feststoff in 63 % Ausbeute (0.123 g), Smp. 296 – 297 °C. ^1H NMR (500 MHz, 100 °C, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$):

$\delta = 9.09$ (s, 1H, CH), 8.36 (s, 1H, CH), 8.14 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH), 7.99 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CH), 7.92 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH), 7.86 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, CH), 7.81 – 7.73 (m, 5H, CH), 7.55 – 7.42 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR: [keine ausreichende Löslichkeit in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (100 °C), C_6D_6 , DCCl_3 , D_3COD und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]. ^{19}F NMR (282 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -57.4$ (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1671$ (m), 1602 (m), 1429 (w), 1261 (w), 1174 (s), 1125 (s), 1001 (m), 861 (w), 797 (m), 753 (s), 731 (m), 697 (s), 604 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 593 (22), 592 [M^+] (52), 337 (6), 322 (5), 286 (7), 218 (5), 181 (9), 153 (5), 152 (5), 106 (9), 105 (15), 86 (58), 84 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{F}_3$ [M^+] 593.1835, gefunden 593.1836.

4-[4-methoxy-2-methylbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[4-methoxy-2-methylphenyl]-

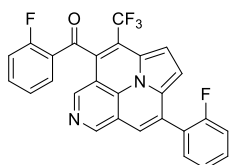


indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**24k**): **21k**

(0.143 g, 0.330 mmol) lieferte **24k** als roten Feststoff in 84 % Ausbeute (0.146 g), Smp. 168 – 169 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.86$ (s, 1H, CH), 8.70 (s, 1H, CH), 7.43 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, CH), 7.29 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, CH), 7.18 (dq, $^3J = 4.3$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 2.1$ Hz, 1H, CH), 6.92 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, CH), 6.83 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, CH), 6.68 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, CH), 6.61 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, CH), 6.60 (s, 1H, CH), 6.35 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, CH), 3.47 (s, 3H, OCH_3), 3.17 (s, 3H, OCH_3), 2.85 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.1$, 163.6, 160.5, 144.8 (C), 142.6, 140.3 (CH), 138.0, 136.0 (C), 135.5 (CH), 134.8 (C), 131.1 (CH), 130.9 (q, $^3J = 3.0$ Hz, C), 129.6, 128.6, 127.3 (C), 124.1 (q, $^1J = 274.9$ Hz, C), 121.6 (q, $J = 2.1$ Hz, C), 118.7 (q, $^2J = 33.2$ Hz, C), 118.6, 118.0, 116.6, 111.9, 111.6 (CH), 109.4 (q, $^4J = 2.0$ Hz, CH), 109.0 (CH), 55.0, 54.9 (OCH_3), 23.0, 20.3 (CH_3) [2 quartäre C nicht

sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -58.2$ (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1661$ (w), 1599 (m), 1442 (w), 1298 (w), 1239 (s), 1124 (s), 1042 (m), 995 (w), 784 (w), 720 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 529 (36), 528 [M^+] (100), 527 (4), 509 (3), 508 (4), 499 (8), 460 (5), 459 (14), 380 (4), 379 (4), 335 (5), 334 (3), 265 (4), 264 (6), 254 (7). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{F}_3$ [M^+] 528.1655, gefunden 528.1651.

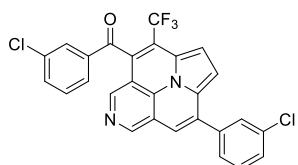
4-[2-Fluorbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[2-fluorphenyl]-indolozino[6,5,4,3-



ija][1,6]naphthyridin (**24l**): **24l** (0.126 g, 0.330 mmol) lieferte **24l** als braunen Feststoff in 57 % Ausbeute (0.089 g), Smp. 193 – 194 °C.

^1H NMR (250 MHz, DCCl_3): $\delta = 8.02$ (s, 1H, CH), 7.30, (pt, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 7.11 – 6.96 (m, 4H, CH), 6.87 – 6.64 (m, 4H, CH), 6.47 (pt, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, CH), [2 H nicht sichtbar]. ^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta = 189.5$ (C), 162.7 (d, $^1J = 258.7$ Hz, CF), 160.5 (d, $^1J = 249.2$ Hz, CF), 142.0, 137.9 (CH), 136.4 (d, $^3J = 8.7$ Hz, CH), 135.1 (C), 131.5 (CH), 131.2 (d, $J = 1.7$ Hz, CH), 130.9 (d, $^3J = 8.0$ Hz, CH), 129.7 (C), 128.3 (CH), 127.5, 125.3, 125.2, 125.1 (C), 125.0 (CH), 124.7 (d, $J = 3.3$ Hz, CH), 122.9, 121.4, 119.7 (C), 119.1 (q, $^2J = 32.1$ Hz, C), 117.2 (d, $^2J = 22.2$ Hz, CH), 116.6 (d, $^2J = 22.0$ Hz, CH), 119.7, 109.2 (CH), [CF_3 -Gruppe nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -58.1$ (CF_3), -110.2 (CF), -113.4 (CF). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1673$ (w), 1607 (w), 1454 (m), 1209 (m), 1176 (m), 1129 (s), 1060 (w), 1003 (w), 802 (w), 771 (m), 757 (s), 724 (w), 638 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (28), 476 [M^+] (100), 448 (7), 447 (9), 429 (4), 428 (5), 422 (4), 421 (10), 381 (4), 354 (6), 353 (16), 303 (6), 302 (3), 284 (3), 228 (5). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{13}\text{O}_1\text{N}_2\text{F}_5$ [M^+] 476.0943, gefunden 476.0942.

4-[3-Chlorbenzoyl]-5-(trifluormethyl)-8-[3-chlorphenyl]-indolozino[6,5,4,3-



ija][1,6]naphthyridin (**24m**): **24m** (0.136 g, 0.330 mmol)

lieferte **24m** als braunen Feststoff in 54 % Ausbeute (0.090 g),

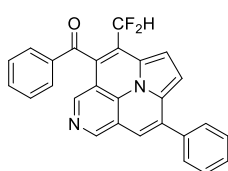
Smp. 190 – 191 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.75$ (s, 2H,

CH), 8.15 (s, 1H, CH), 7.63 (s, 1H, CH), 7.55 (d, $^3J = 7.8$ Hz,

1H, CH), 7.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 7.25 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 7.12 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz, 1H, CH), 7.06 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 7.03 (pt, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 6.82 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 1H, CH), 6.69 (pt, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 6.50 (s, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): 191.8, 139.3 (C), 137.8 (q, $J = 1.1$ Hz, C), 135.9, 135.4 (C), 134.7 (CH), 133.8 (C), 130.8, 130.6, 129.4, 129.0 (CH), 128.9 (C), 128.5, 127.6 (CH),

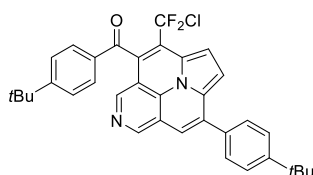
127.2 (C), 126.4 (CH), 123.5 (q, $^1J = 274.8$ Hz, C), 121.4 (q, $^3J = 1.9$ Hz, C), 120.0 (q, $^2J = 33.5$ Hz, C), 117.6 (CH), 110.1 (q, $J = 1.9$ Hz, CH), 109.2 (CH), [2 CH und 3 C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -58.0$ (CF_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1679$ (m), 1568 (w), 1413 (w), 1312 (w), 1246 (m), 1214 (s), 1178 (s), 1134 (s), 1059 (w), 878 (w), 799 (m), 743 (s), 699 (s), 683 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 510 (63), 509 (26), 508 [M^+] (100), 453 (5), 371 (7), 370 (7), 369 (18), 337 (14), 322 (11), 319 (5), 294 (5), 245 (6), 244 (9), 227 (6), 226 (9), 218 (13), 190 (6), 160 (5). HRMS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_1\text{N}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 509.0430, gefunden 509.0429; Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_1\text{N}_2\text{F}_3^{37}\text{Cl}_1\text{Cl}_1$ 511.0407, gefunden 511.0406.

4-[Benzoyl]-5-(difluormethyl)-8-[phenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**25a**):



21a (0.114 g, 0.330 mmol) und Difluoressigsäure Anhydrid (0.580 ml, 4.950 mmol) lieferten **25a** als gelben Feststoff in 69 % Ausbeute (0.096 g), Smp. 214 – 215 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.75$ (s, 1H, CH), 8.72 (s, 1H, CH), 7.95 – 7.93 (m, 2H, CH), 7.67 – 7.64 (m, 2H, CH), 7.45 (dt, $^3J = 4.2$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz, 1H, CH), 7.42 – 7.37 (m, 3H, CH), 7.20 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, CH), 7.10 – 7.05 (m, 3H, CH), 6.80 (s, 1H, CH), 6.75 (t, $^1J = 53.6$ Hz, 1H, CH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 194.0$ (C), 142.3, 140.0 (CH), 138.1, 137.1, 135.8, 134.9 (C), 134.5, 129.8, 129.4, 129.2, 129.2, 129.1 (CH), 128.7, 127.6 (C), 124.4 (t, $^2J = 24.0$ Hz, C), 122.2, 120.6, 117.7 (C), 116.9 (CH), 113.1 (t, $^1J = 239.5$ Hz, CH), 110.0, 108.9 (CH). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -112.5$ (CF_2). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1644$ (m), 1597 (m), 1492 (w), 1445 (m), 1362 (m), 1251 (s), 1117 (m), 1062 (s), 1038 (s), 972 (s), 802 (m), 738 (s), 695 (s), 631 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 423 (31), 422 [M^+] (100), 421 (17), 394 (5), 393 (8), 367 (6), 317 (23), 267 (7), 266 (10), 201 (6). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_1\text{N}_2\text{F}_2$ [M^+] 422.1225, gefunden 422.1215.

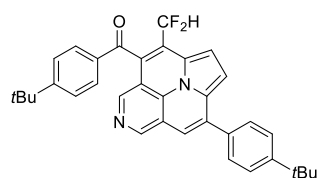
4-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-5-(chlorodifluormethyl)-8-[4-*tert*-butylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**25b**): **21c** (0.151 g,



0.330 mmol) und Chlordifluoressigsäure Anhydrid (0.860 ml, 4.950 mmol) lieferten **25b** als gelben Feststoff in 77 % Ausbeute (0.144 g), Smp. 144 – 145 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.74$ (s, 1H, CH), 8.66 (s, 1H, CH), 8.02 – 7.99 (m, 2H, CH), 7.63 – 7.60 (m, 2H, CH), 7.50 – 7.47 (m, 2H, CH), 7.29 (dt, $^3J = 4.3$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz, 1H, CH), 7.25 – 7.23 (m, 2H, CH), 7.09 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, CH), 1.36 (s, 9H, CH_3), 1.10 (s, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.1, 158.2, 152.3 (C), 142.8, 140.3 (CH), 135.6, 135.2, 135.0, 134.3 (C), 129.8, 128.2 (CH), 127.2 (t, 3J = 2.6 Hz, C), 126.5, 136.3 (CH), 126.0 (t, 1J = 293.0 Hz, C), 124.5 (t, 2J = 27.4 Hz, C), 121.3 (t, 3J = 3.4 Hz, C), 120.5, 117.8 (C), 116.6, 109.9, 108.9 (CH), 35.2, 34.9 (C), 31.5, 31.0 (CH_3). ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -44.9 (d, 2J = 167.8 Hz, CF_2H), -46.0 (d, 2J = 167.8 Hz, CF_2H). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 1669 (m), 1601 (m), 1451 (w), 1361 (w), 1257 (m), 1189 (m), 1127 (s), 946 (s), 851 (m), 792 (m), 712 (s), 546 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 569 (8), 568 [M^+] (23), 531 (2), 530 (4), 269 (2), 255 (3), 207 (2), 169 (2), 161 (5), 69 (7), 41 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{O}$ [M^+] 568.2093, gefunden 568.2090.

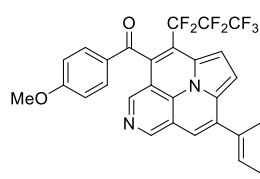
4-[4-*tert*-Butylbenzoyl]-5-(difluormethyl)-8-[4-*tert*-butylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**25c**):



21c (0.151 g, 0.330 mmol) und Difluoressigsäure Anhydrid (0.580 ml, 4.950 mmol) lieferten **25c** als gelben Feststoff in 73 % Ausbeute (0.128 g), Smp. 148 – 149 °C. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.70 (s,

1H, CH), 8.66 (s, 1H, CH), 7.94 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.62 – 7.58 (m, 2H, CH), 7.48 – 7.39 (m, 2H, CH), 7.40 (dt, 3J = 4.2 Hz, $^5J_{\text{CF}}$ = 1.9 Hz, 1H, CH), 7.21 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CH), 7.08 (d, 3J = 4.2 Hz, 1H, CH), 6.82 (s, 1H, CH), 6.76 (t, 1J = 53.6 Hz, 1H, CH), 1.35 (s, 9H, CH_3), 1.10 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 193.7, 158.6, 152.2 (C), 142.3, 140.0 (CH), 135.8, 135.3, 134.9, 134.8 (C), 130.0 (CH), 129.0 (t, 3J = 7.5 Hz, C), 128.3, 126.5, 126.2 (CH), 124.2 (t, 2J = 24.0 Hz, C), 122.2, 120.7, 117.8 (C), 116.6 (CH), 113.3 (t, 1J = 239.0 Hz, CH), 109.9, 109.0 (CH), 35.2, 34.8 (C), 31.5, 30.9 (CH_3), [1 quartäres C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): δ = -112.4 (CF_2). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2970 (w), 1646 (w), 1599 (m), 1506 (w), 1453 (m), 1362 (w), 1256 (s), 1192 (w), 1110 (s), 1052 (s), 843 (s), 805 (m), 705 (w), 589 (w). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 535 (15), 534 [M^+] (37), 281 (6), 238 (5), 207 (6), 181 (7), 169 (7), 131 (8), 119 (8), 91 (6), 43 (100). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_1\text{N}_2\text{F}_2$ [M^+] 534.2483, gefunden 534.2479.

4-[4-Methoxybenzoyl]-5-(*n*-heptafluorpropan)-8-[4-methoxyphenyl]-indolozino[6,5,4,3-*ija*][1,6]naphthyridin (**25d**):

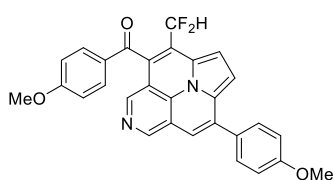


21b (0.133 g, 0.330 mmol) und Perfluorbuttersäure Anhydrid (1.210 ml, 4.950 mmol) lieferten **25d** als roten Feststoff in 71 % Ausbeute (0.140 g), Smp. 153 – 154 °C.

^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.96 (s, 1H, CH), 8.16 (s, 1H, CH), 7.99 (d, 3J = 7.9 Hz,

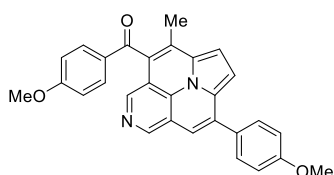
2H, CH), 7.75 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH), 7.60 (s, 1H, CH), 7.38 – 7.32 (m, 2H, CH), 7.12 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH), 7.03 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, CH), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, (CD₃)₂SO): $\delta = 191.3, 164.4, 160.0$ (C), 142.7, 138.4 (CH), 135.2, 133.8 (C), 131.9 (CH), 130.9 (C), 129.2 (CH), 128.9 (C), 128.8 (d, $J = 2.3$ Hz, C), 126.9, 121.2, 120.1, 117.0 (C), 116.5, 114.6, 114.5, 110.5, 109.1 (CH), 55.7, 55.3 (OCH₃), [C₃F₇-Gruppe nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, (CD₃)₂SO): $\delta = -79.7$ (pt, $^3J = 10.4$ Hz, CF₃), -104.2 (dq, $^2J = 280$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, -CF^AFB-CF₃), -105.6 (dq, $^2J = 280$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, -CF^AFB-CF₃), -122.9 (s, CF₂). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 1669$ (w), 1596 (m), 1507 (m), 1343 (w), 1251 (s), 1164 (s), 1112 (s), 1029 (m), 943 (m), 841 (m), 740 (s), 603 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 601 (37), 600 [M⁺] (100), 530 (3), 466 (2), 422 (2), 300 (3), 231 (2). HRMS (EI): Berechnet für C₃₁H₁₉O₃N₂F₇ [M⁺] 600.1278, gefunden 600.1281.

4-[4-Methoxybenzoyl]-5-(difluormethan)-8-[4-methoxyphenyl]-indolozino[6,5,4,3-



ija][1,6]naphthyridin (**25e**): **21b** (0.133 g, 0.330 mmol) und Difluoressigsäure Anhydrid (0.580 ml, 4.950 mmol) lieferten **25e** als gelben Feststoff in 93 % Ausbeute (0.147 g), Smp. 167 – 168 °C. ^1H NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.69$ (s,

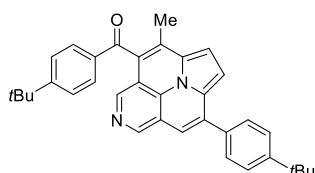
1H, CH), 8.68 (s, 1H, CH), 7.92 – 7.89 (m, 2H, CH), 7.54 – 7.51 (m, 2H, CH), 7.46 – 7.43 (m, 1H, CH), 7.10 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1H, CH), 6.94 – 6.91 (m, 2H, CH), 6.85 (t, $^1J = 53.6$ Hz, 1H, CH), 6.82 (s, 1H, CH), 6.61 – 6.58 (m, 2H, CH), 3.49 (s, 3H, CH₃), 3.22 (s, 3H, CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 192.4, 165.1, 160.8$ (C), 142.2, 139.9 (CH), 135.7, 134.7 (C), 132.4 (CH), 130.3, 130.2 (C), 129.6 (CH), 129.3 (t, $^3J = 7.6$ Hz, C), 124.0 (t, $^2J = 23.9$ Hz, C), 122.2, 120.8, 117.8 (C), 116.2, 114.8, 114.7 (CH), 113.4 (t, $^1J = 238.8$ Hz, CH), 109.9, 109.0 (CH), 55.2, 55.1 (CH₃), [1 quartäres C nicht sichtbar]. ^{19}F NMR (282 MHz, C₆D₆): $\delta = -122.4$ (CF₂). IR (ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 1650$ (w), 1597 (s), 1502 (m), 1447 (m), 1246 (s), 1161 (s), 1117 (m), 1023 (s), 966 (m), 799 (m), 689 (w), 599 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 483 (67), 482 [M⁺] (100), 453 (6), 412 (7), 347 (5), 231 (24), 210 (5), 209 (16), 207 (5), 135 (38), 69 (16). HRMS (EI): Berechnet für C₂₉H₂₀O₃N₂F₂ [M⁺] 482.1437, gefunden 482.1435.

4-[4-Methoxybenzoyl]-5-(methyl)-8-[4-methoxyphenyl]-indolozino[6,5,4,3-

ija][1,6]naphthyridin (25f): 21b (0.240 g, 0.530 mmol)

lieferte das acetylierte Rohprodukt in 54 % Ausbeute und im zweiten Schritt **25f** als weißen Feststoff in 87 % Ausbeute (0.063 g, 47 % Gesamtausbeute), Smp. 185 – 186 °C.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.89 (s, 1H, CH), 8.75 (s, 1H, CH), 7.95 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.59 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.12 (d, 3J = 4.2 Hz, 1H, CH), 6.94 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 6.85 (d, 3J = 4.2 Hz, 1H, CH), 6.83 (s, 1H, CH), 6.59 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.16 (s, 3H, OCH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): δ = 194.5, 164.5, 160.6 (C), 140.5, 139.1 (CH), 134.5, 134.4 (C), 132.2 (CH), 131.0, 130.9 (C), 129.7 (CH), 129.1, 127.4, 127.0, 126.7, 120.8, 119.2 (C), 116.0, 114.7, 114.6 (CH), 107.7, 107.3 (CH), 55.01, 54.95 (OCH_3), 15.4 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 1651 (w), 1600 (m), 1501 (m), 1433 (m), 1247 (s), 1170 (s), 1031 (m), 829 (s), 795 (s), 763 (m), 708 (w), 640 (w), 607 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 447 (28), 446 [M^+] (100), 445 (11), 417 (3), 404 (7), 403 (3), 402 (3), 376 (3), 311 (3), 268 (4), 266 (3), 231 (4), 224 (3), 223 (8), 216 (3), 202 (7). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ [M^+] 446.1625, gefunden 446.1625.

4-[4-tert-Butylbenzoyl]-5-(methyl)-8-[4-tert-butylphenyl]-indolozino[6,5,4,3-

ija][1,6]naphthyridin (25g): 21c (0.140 g, 0.350 mmol)

lieferte das acetylierte Rohprodukt in 59 % Ausbeute und im zweiten Schritt **25g** als gelben Feststoff in 41 % Ausbeute (0.072 g, 25 % Gesamtausbeute), Smp. 180 – 181 °C.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.90 (s, 1H, CH), 8.73 (s, 1H, CH), 7.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.67 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.46 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, CH), 7.20 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.12 (d, 3J = 4.2 Hz, 1H, CH), 6.88 (s, 1H, CH), 6.81 (d, 3J = 4.2 Hz, 1H, CH), 2.20 (s, 3H, CH_3), 1.34 (s, 9H, CH_3), 1.11 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (63 MHz, C_6D_6): δ = 195.8, 157.7, 151.9 (C), 140.7, 139.2 (CH), 135.8, 135.4, 134.64, 134.61 (C), 129.9 (CH), 129.1 (C), 128.4 (CH), 127.5, 127.6, 126.6 (C), 126.4, 126.1 (CH), 120.7, 119.2 (C), 116.4, 107.8, 107.4 (CH), 35.1, 34.8 (C), 31.5, 31.0, 15.5 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2858 (m), 1660 (s), 1599 (m), 1428 (m), 1358 (s), 1254 (s), 1192 (s), 1046 (m), 823 (s), 795 (s), 708 (m), 586 (m). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 (40), 498 [M^+] (100), 497 (5), 483 (4), 467 (3), 441 (8), 426 (3), 425 (8), 411 (3), 321 (4), 307 (4), 234 (3), 220 (6), 206 (3). HRMS (EI): Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_1\text{N}_2$ [M^+] 498.2666, gefunden 498.2661.

II. Literaturverzeichnis

- [1] Sanchez, C.; Mendez, C.; Salas, J. A. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, 23, 1007-1045.
- [2] Omura, S.; Hirano, A.; Nakagawa, A.; Awaya, J.; Tsuchiya Y.; Masuma, R. *J. Antibiot.* **1977**, 30, 275-282.
- [3] Steinhilber, D.; Schubert-Zsilavecz, M.; Roth, H. J. *Medizinische Chemie: Targets und Arzneistoffe*; Deutscher Apotheker Verlag: Stuttgart, **2010**, Aufl. 2, S. 588.
- [4] Douglas, R. O.; Wheeler, W. J.; Wells, J. N. *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 167-171.
- [5] Bosse, M.; Stoye, M. *Zoonose Public Hlth.* **1981**, 20, 265-279.
- [6] Nichols, D. J.; Muirhead, G. J.; Harness, J. A. *Brit. J. Clin. Pharmacol.* **2002**, 42, 5-12.
- [7] a) Anästhetikum: Wilson, J. W.; Dawson, N. D.; Brooks, W.; Ulliot, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 937-938; b) Blutdrucksenker: Frank, G. J.; Knapp, L. E.; Olson, S. C.; Phelps, M. C.; Quade, M. M.; Rieger, M. M.; Sedman, A. J. *J. Cardiovasc. Pharmacol.* **1990**, 15 Suppl 2, 14-23; c) Antiseptikum: Soukup, O.; Dolezal, R.; Malinak, D.; Marek, J.; Salajkova, S.; Pasdiorova, M.; Honegr, J.; Korabecny, J.; Nachtigal, P.; Nachon, F.; Jun, D.; Kuca, K. *Bioorgan. Med. Chem.* **2016**, 26, 841-848.
- [8] a) Alphablocker: Robinson, F. M. *Annu. Rep. Med. Chem.* **1969**, 4, 47-55; b) Schlafmittel: Buyuktimkin, S.; Ekinci, A. C.; Buyuktimkin, N.; Otuk, G. *J. Pharm. Sci.* **1992**, 81, 1092-1094; c) Tyrosinkinase-Inhibitor: Wood, E. R.; Truesdale, A. T.; McDonald, O. B.; Yuan, D.; Hassell, A.; Dickerson, S. H.; Ellis, B.; Pennisi, C.; Horne, E.; Lackey, K.; Alligood, K. J.; Rusnak, D. W.; Gilmer, T. M.; Shewchuk, L. *Cancer Res.* **2004**, 64, 6652-6659.
- [9] Berkelhammer, G.; Gund, P. H. *J. Med. Chem.* **1971**, 14, 992-992.
- [10] a) Fuberidazol: Dunn, G. L.; Actor, P.; DiPasquo, V. J. *J. Med. Chem.* **1966**, 9, 751-753; b) Fenazaquin: Latli, B.; Wood, E.; Casida, J. E. *Chem. Res. Toxicol.* **1996**, 9, 445-450; c) Chinomethionat: Sasse, K.; Wegler, R.; Unterstenhöfer, G.; Grewe, F. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 973-981.
- [11] Shindy, H. A. *Dyes and Pigments*, **2017**, 145, 505-513.
- [12] Kasten, F. H. *Int. Rev. Cytol.* **1967**, 21, 141-202.
- [13] Tumir, L.-M.; Stojković, M. R.; Piantanida, I. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 2930-2954.
- [14] Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3479-3716.

- [15] a) Schmittel, M.; Kalsani, V.; Michel, C.; Mal, P.; Ammon, H.; Jäckel, F.; Rabe, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6223-6237; b) Wu, D.; Zhi, L.; Bodwell, G. J.; Cui, G.; Tsao, N.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5417-5420.
- [16] Myśliwiec, D.; Kondratowicz, M.; Lis, T.; Chmielewski, P. J.; Stępień, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1643-1649.
- [17] a) Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Söde, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 896-900; b) Bronner, C.; Stremlau, S.; Gille, M.; Brauße, F.; Haase, A.; Hecht, S.; Tegeder, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4422-4425.
- [18] Yao, Z.; Zhang, M.; Wu, H.; Yang, L.; Li, R.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3799-3802.
- [19] Smidt, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sieber, R.; Sedlmeier, J.; Sabel, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *2*, 80-88.
- [20] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [21] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [22] Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [23] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [24] Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [25] a) Trost, B. M. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2357-2370; b) Tsuji, J. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 197-206.
- [26] a) Klassisch: Okude, Y.; Hirano, S.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3179-3181; b) Mit Palladium: Denmark, S. E.; Regens, C. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486-1499.
- [27] Yamamura, M.; Moritani, I.; Murahashi, S.-I. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 39-42.
- [28] Spezialausgabe „Cross Coupling“: *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439-1564.
- [29] Elschenbroich, C. *Organometallics, 3rd Edition*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**, Kapitel 18, S. 637.
- [30] a) Torborg, C.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043; b) Frisch, A.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680-695.
- [31] Zapf, A.; Beller, M. *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101-109.
- [32] a) Xie, H.; Fan, T.; Lei, Q.; Fang, W. *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 1432-1447; b) Vicente, J.; Acras, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics*, **1997**, *16*, 2127-

- 2138; c) Meijere, de A. (Ed.), Diederich, F. (Ed.) *Metall-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd Edition*; Wiley-WCH: Weinheim, **2004**, Kapitel 1, S. 1-31.
- [33] Review Katalysator Design: Gildner, P. G.; Colacot, T. J. *Organometallics* **2015**, *34*, 5497-5508.
- [34] Zaph, A.; Ehrentraut, A.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153-4155.
- [35] Lundgren, R. J.; Peters, B. D.; Alsabeh, P. G.; Stradiotto, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4071-4074.
- [36] Huang, X.; Anderson, K. W.; Zim, D.; Jiang, L.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653-6655.
- [37] Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
- [38] Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- [39] Milne, J. E.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028-13032.
- [40] Sommer, W. *Aldrich ChemFiles* **2007**, *7.10*, 12-12.
- [41] Crawford, S. M.; Lavery, C. B.; Stradiotto, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16760-16771.
- [42] Nataro, C.; Fosbenner, S. M. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 1412-1415.
- [43] Hewertson, W.; Watson, H. R. *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490-1494.
- [44] Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3081-3089.
- [45] a) Théveau, L.; Schneider, C.; Fruit, C.; Hoarau, C. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3183-3194; b) van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2770.
- [46] Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144-1157.
- [47] Sommer, W.; Weibel, D. *Aldrich ChemFiles* **2008**, *8.2*, 82-82.
- [48] a) Yang, L.; Huang, H. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1099-1112; b) Zhang, D.; Wang, Q. *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, *51*, 1-16.
- [49] a) Luo, H.; Wu, G.; Xu, S.; Wang, K.; Wu, C.; Zhang, Y.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13321-13323; b) Fu, X.; Zhang, S.; Xin, J.; McAllister, T. L.; Jiang, S. A.; Tann, C.-H.; Thiruvengadam, T. K.; Zhang, F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 573-576; c) Liu, J.; Robins, M. *J. Org. Lett.* **2005**, *7*, 1149-1151.
- [50] a) Chem, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094-5115; b) Inamoto, K. *Chem. Pharm. Bull.* **2013**, *61*, 987-996; c) Nishikata,

- T.; Abela, A. R.; Huang, S.; Lipshutz, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4978-4979.
- [51] Beck, E. M.; Grimster, N. P.; Hatley, R.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2528-2529.
- [52] a) He, J.; Wasa, M.; Chan, K. S. L.; Shao, Q.; Yu, J.-Q. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754-8786; b) Tsukano, C. *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, *65*, 409-425; c) Lafrance, M.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14570-14571.
- [53] a) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970; b) Guram, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [54] a) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649; b) Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369-7370; c) Wolfe, J. P.; Tomori, H.; Sadighi, J. P.; Yin, J.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174.
- [55] a) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218; b) Mann, G.; Incarvito, C.; Rheingold, A. L.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224-3225; c) Jepsen, T. H.; Larsen, M.; Jørgensen, M.; Solanko, K. A.; Bond, A. D.; Kadziola, A.; Nielsen, M. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 53-57.
- [56] a) Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1976**, 734-736; b) Baldwin, J. E.; Cutting, J.; Dupont, W.; Kruse, L.; Silberman, L.; Thomas, R. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 736-738.
- [57] a) Takao, K.; Munakata, R.; Tadano, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4779-4807; b) Kowalczyk, M.; Lupton, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5314-5317.
- [58] Nodes, W. J.; Nutt, D. R.; Chippindale, A. M.; Cobb, A. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16016-16017.
- [59] Watson, I. D. G.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2899-2919.
- [60] Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170-173.
- [61] Fürstner, A.; Davies, P. W. *Chem. Commun.* **2005**, 2307-2320.
- [62] a) Diver, S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317-1382; b) Michelet, V.; Toullec, P. Y.; Genêt, J.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268-4315.
- [63] Hayashi, A.; Yamaguchi, M.; Hiram, M. *Synlett* **1995**, 195-196.
- [64] a) Liu, L.; Xu, B.; Hammond, G. B. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 606-614; b) Ludwig, J. R.; Phan, S.; McAtee, C. C.; Zimmerman, P. M.; Devery, J. J.; Schindler, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10832-10842.
- [65] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.

- [66] a) Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956; b) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110; c) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [67] a) McLain, S. J.; Wood, C. D.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558-4570; b) Schrock, R. R.; Meakin, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5288-5290.
- [68] a) Saito, A.; Kasai, J.; Odaira, Y.; Fukaya, H.; Hanzawa, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5644-5647; b) Saito, A.; Umakoshi, M.; Yagyu, N.; Hanzawa, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1783-1785; c) Curini, M.; Epifano, F.; Maltese, F.; Rosati, O. *Synlett* **2003**, 552-554; d) Viswanathan, G. S.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1613-1615; e) Miranda, P. O.; Díaz, D. D.; Padrón, J. I.; Ramírez, M. A.; Martín, V. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 57-62; f) You, L.; Al-Rashid, Z. F.; Figueroa, R.; Ghosh, S. K.; Li, G.; Lu, T.; Hsung, R. P. *Synlett* **2007**, 1656-1662.
- [69] a) Jin, T.; Yamamoto, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5259-5262; b) Kurtz, K. C. M.; Hsung, R. P.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 231-234; c) Bera, K.; Sarkar, S.; Biswas, S.; Maiti, S.; Jana, U. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3539-3544. d) Bera, K.; Sarkar, S.; Jalal, S.; Jana, U. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8780-8786. e) Wang, Z.-Q.; Lei, Y.; Zhou, M.-B.; Chen, G.-X.; Song, R.-J.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 14-17; f) Jin, T.; Yang, F.; Liu, C.; Yamamoto, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 3533-3535; g) González-Rodríguez, C.; Escalante, L.; Varela, J. A.; Castedo, L.; Saá, C. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1531-1533; h) Jung, Y.; Kim, I. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4600-4603.
- [70] Pham, N. N.; Parpart, S.; Grigoryan, S.; Ngo, T. N.; Dang, T. T.; Ghochikyan, T. V.; Saghyan, A. S.; Ehlers, P.; Langer, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 538-550.
- [71] Benary, E.; Baravian, A. *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 593-604.
- [72] a) Huang, H.; Li, Q.; Qiu, M.; Wang, Z.; Zhang, X.; Liu, S.; Fu, N.; Zhan, B.; Yang, R.; Huang, W. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 45873-883; b) Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E.; Dehaen, W. *Synlett* **2005**, 127-133.
- [73] Alt, I. T.; Plietker, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1519-1522.
- [74] Takamatsu, K.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2892-2895.
- [75] a) Hung, T. Q.; Dang, T. T.; Janke, J.; Villinger, A.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1375-1384; b) Hung, T. Q.; Dang, T. T.; Villinger, A.; Sung, T. V.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9041-9044; c) Hung, T. Q.; Hancker, S.; Villinger, A.; Lochbrunner, S.; Dang, T. T.; Friedrich, A.; Breitsprecher, W.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 583-591.

- [76] a) Toguem, S.-M. T.; Villinger, A.; Langer, P. *Synlett* **2009**, 3311-3314; b) Túng, Đ. T.; Tuân, Đ. T.; Rasool, N.; Villinger, A.; Reinke, H.; Fischer, C.; Langer, P. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1595-1609.
- [77] Cardinaud, I.; Gueiffier, A.; Debouzy, J.-C.; Milhavet, J.-C.; Chapat, J.-P. *Heterocycles* **1993**, 36, 2513-2522.
- [78] a) Zhao, X.-J.; Chen, Y.; Fu, W.-F.; Zhang, J.-B. *Synthetic Commun.* **2007**, 37, 2145-2152; b) Fu, W.-F.; Jia, L.-F.; Mu, W.-H.; Gan, X.; Zhang, J.-B.; Liu, P.-H.; Cao, Q.-Y.; Zhang, G.-J.; Quan, L.; Lv, X.-J.; Xu, Q.-Q., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4524-4533.
- [79] Li, L.; Chua, W. K. S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 1392-1394.
- [80] a) Flader, A.; Parpart, S.; Ehlers, P.; Langer, P. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 3216-3231; b) Das, A.; Ghosh, I.; König, B. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8695-8698; c) Li, S.-S.; Wang, C.-Q.; Lin, H.; Zhang, X.-M.; Dong, L. *Org. Lett.* **2015**, 17, 3018-3021.
- [81] Chai, D. I.; Lautens, M. J. *Org. Chem.* **2009**, 74, 3054-3061.
- [82] Li, S.-S.; Liu, C.-F.; Xia, Y.-Q.; Li, W.-H.; Zhang, G.-T.; Zhang, X.-M.; Dong, L. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 5214-5218.
- [83] Pierrat, P.; Hesse, S.; Cebrián, C.; Gros, P. C. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 8568-8575.
- [84] Cañibano, V.; Rodríguez, J. F.; Santos, M.; Sanz-Tejedor, M. A.; Carreño, M. C.; González, G.; García-Ruano, J. *Synthesis* **2001**, 2175-2179.
- [85] a) Lancelot, J.-C.; Rault, S.; Laduree, D.; Robba, M. A. X. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 2798-2802; b) Elming, N.; Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* **1952**, 6, 867-874; c) Clauson-Kaas, N.; Tyle, Z. *Acta Chem. Scand.* **1952**, 6, 667-670.
- [86] a) Wasserman, H. H.; Lipshutz, B. H. *Singlet Oxygen*; Academic Press: New York, **1979**; b) Wasserman, H. H.; Frechette, R. Rotello, V. M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7571-7574; c) Gardini, G. P. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1973**, 15, 67-98.
- [87] Boldt, S.; Parpart, S.; Villinger, A.; Ehlers, P.; Langer, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 4575-4578.
- [88] Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 221-224.
- [89] Balli, H.; Zeller, M. *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2135-2139.
- [90] Kanno, K.; Liu, Y.; Iesato, A.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 5453-5456.
- [91] Delcamp, J. H.; Yella, A.; Holcombe, T. W.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 376-380.

- [92] Wan, D.; Li, X.; Jiang, R.; Feng, B.; Lan, J.; Wang, R.; You, J. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2876-2879.
- [93] Hückel, E.; *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 187-189.
- [94] Bouguer, P. *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*; Claude Jobert: Paris, Frankreich, **1729**, S. 16-22.
- [95] a) Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, Aufl. 1, S. 483; b) Jablonski, A. *Nature* **1933**, 131, 839-840.
- [96] Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 2213-2228.
- [97] Foss, J. G.; Schellmann, J. A. *J. Chem. Eng. Data* **1964**, 9, 551-551.
- [98] Kozma, I. Z.; Krok, P.; Riedle, E. *J. Opt. Soc. Am. B* **2005**, 22, 1479-1479.
- [99] Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; Academic Press: New York, **1971**.

III. Eidesstattliche Erklärung

Doktoranden-Erklärung gemäß §4 Abs. 1 Buchstabe g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

1. Hiermit erkläre ich: Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuer/innen für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Hiermit bestätige ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Rostock, der _____,

(Silvio Parpart)